



用离子选择性电极测定废水中的氟

武 奋

摘 要

本文叙述了用氟离子选择性电极测定废水中常、微量氟的方法,研究了其他离子的干扰,并选择了适当的掩蔽体系。方法的精密度为 $\pm 5\%$,回收率为90—110%。测定结果与比色法较为一致。

氟的分析,通常先以水蒸汽蒸馏、高温水解或离子交换法等进行分离,然后再用比色或容量法进行测定。这些方法一般手续繁琐、时间冗长,而且也不易掌握。1966年,弗朗特等人^[1]首先制成了氟化镧单晶电极,并将其用于直接测定饮用水中的氟,以及作为以硝酸钍等电势滴定氟的指示电极。其后,不少人对氟化镧单晶电极进行了大量工作,并成功地用于各种氟化物、氧化物、玻璃、矿石、水样及各种生物样品中氟的测定^[2-4]。除单晶电极外,还制成了多晶型和沉淀膜的氟电极。与其他方法比较,电极法测定氟具有简单、快速、测量范围宽、重现性较好等优点,因此很快得到了推广。

我们为了改进现有的氟分析方法,参考弗朗特等人的工作,自己制作了氟化镧单晶电极,并在此基础上制定了直接电势法测定废水中微量氟的方法,获得了较为满意的结果。

1. 仪器

PHS-2 型酸度计(上海第二分析仪器厂)。

212 型饱和甘汞电极。

2. 试剂

(1) 氟离子标准溶液:准确称取4.1988克在105—110℃烘箱中烘过2—4小时的氟化钠,用水溶解,转入1升容量瓶中,用水稀释至刻度,即为0.100M的氟离子标准溶液。由此溶液,依次用水稀释配制 10^{-2} 至 10^{-6} M的溶液。所有溶液均贮于聚乙烯瓶中。

相似地,亦可配制1.00—0.00100毫克/毫升的氟离子标准溶液。

(2) 离子强度络合缓冲溶液(简称离子液):将213克硝酸钠、74克柠檬酸钠、74克氢氧化钠用水溶解,加入120毫升冰醋酸,然后以冰醋酸或氢氧化钠溶液在酸度计上调节溶液pH为 5.5 ± 0.1 ,最后用水稀释至1升,即为含2.5M硝酸钠、0.25M柠檬酸钠的pH为 5.5 ± 0.1 的离子液。

(3) 络合缓冲液(CBS):将26克1,2-环己烷二胺四乙酸(CyDTA)溶于近500毫升水中,逐滴加入40%氢氧化钠溶液使其全部溶解,然后加入106克硝酸钠和294克柠檬酸钠,用盐酸和氢氧化钠调节为pH 6.0,

最后用水稀释至 1 升。

3. 氟离子电极的制作与性能

电极结构如图 1。主要性能指标为：
 测量范围： 10^{-1} — 10^{-6} MF $^{-}$ （见图 2）；
 响应斜率：58—59 毫伏/pF $^{-}$ （20℃）；
 pH 范围：4—12（对于 10^{-1} MF $^{-}$ ），4—8.5（对于 10^{-3} MF $^{-}$ ）；
 内阻：< 1 兆欧；
 重现性：±1 毫伏；
 响应时间：1—10 分钟。

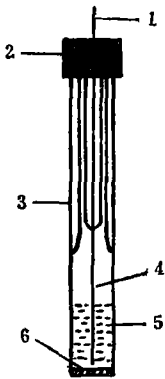


图 1 氟离子电极结构示意图

1——导线； 2——罩帽；
 3——玻璃电极管； 4——Ag/AgCl 内电极；
 5——内溶液（0.1MNaF + 0.1MNaCl）；
 6——氟化镧单晶。

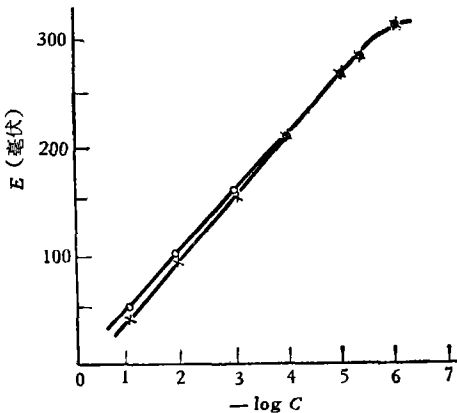


图 2 氟离子电极在纯 NaF 溶液中的响应曲线（20℃）
 ×——活度；○——浓度。

4. 其他离子对电极测量的影响

据报导，除氢氧根离子外，其他阴、阳离子均无明显的电极响应^[2,5]。但由于某些和氟离子生成稳定络合物或沉淀的阳离子（如铝、铁、铅、钙等），能改变溶液中自由氟离子的浓度，导致电势值大大增加，因此严重影响氟的测定。

我们分别观察了一些阴离子和阳离子对电极测定的影响。结果表明，在 1M NaNO₃ 和 pH 为 6—7 的介质中，当 NaF 浓度为 10^{-4} M 时，至少可允许存在 700 倍（按克分子比计）的 Cl $^{-}$ 、SO $_4^{2-}$ 、MoO $_4^{2-}$ 、Ac $^{-}$ 、CO $_3^{2-}$ 、柠檬酸盐、酒石酸盐，400 倍的 PO $_4^{3-}$ 、SiO $_3^{2-}$ 、EDTA，300 倍的 BO $_3^{3-}$ ，175 倍的 C $_2$ O $_4^{2-}$ 和 120 倍的 VO $_3^{-}$ 。阳离子对测定的影响的试验结果列于表 1。

表 1 阳离子对测定氟的影响

加入离子	加入形式	允许存在量(克分子比): M $^{n+}$ /F $^{-}$	
		无柠檬酸钠	加入 0.1M 柠檬酸钠
Mg $^{2+}$	Mg(NO $_3$) $_2$	5	—
Ca $^{2+}$	CaCl $_2$	0.1	20
Mn $^{2+}$	MnCl $_2$	15	70
Pb $^{2+}$	Pb(NO $_3$) $_2$	10	40
Sn $^{2+}$	SnCl $_2$	5	40
Fe $^{3+}$	FeCl $_3$	1	40
Sb $^{3+}$	SbCl $_3$	20	70
UO $_2^{2+}$	UO $_2$ Cl $_2$	0.3	0.5
Ti(IV)	TiOSO $_4$	0.4	3
Ce $^{4+}$	Ce(NO $_3$) $_4$	1	40
Th $^{4+}$	Th(NO $_3$) $_4$	0.1	1
Zr(IV)	ZrOCl $_2$	1	1
Nb(V)	Nb $_2$ (SO $_4$) $_3$	1	10
Al $^{3+}$	Al $_2$ (SO $_4$) $_3$	—	<1

NaF 10^{-4} M, NaNO $_3$ 1M, HAc-NaAc 缓冲液 (pH = 5.5±0.1)

由表 1 可见，在常见阳离子中，Al $^{3+}$ 、Fe $^{3+}$ 、Ca $^{2+}$ 等均有明显干扰，但柠檬酸钠的存在可增大其允许量。考虑废水样品的实际情况，我们还详细观察了钙、铝两元素对测定氟的影响。在 0.1M 柠檬酸钠介质中，当 25 毫升溶液中含 25 微克氟时，可允许 25 毫克的钙

和 125 微克的铝存在。当氟量降至 4 微克时, 所允许的钙和铝的量分别为 12 毫克和 120 微克, 这说明氟浓度愈低, 允许的其他阳离子的相对倍数愈高。因此, 适当地稀释样品可以获得较好的结果。

5. 几种掩蔽体系的比较和选择

从上面的实验结果可知, 在用氟电极测定样品中的总氟量时, 必须选用某些络合剂来消除阳离子的干扰。我们重点考虑对铝的掩蔽效果, 对几种络合剂混合溶液进行了比

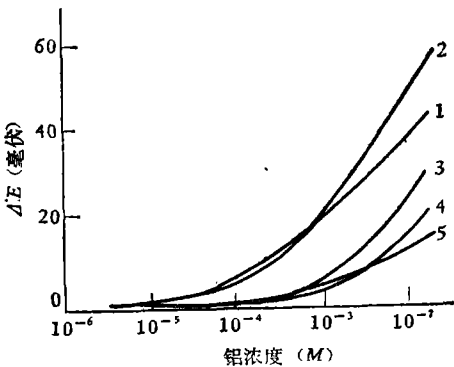


图 3 几种掩蔽体系对铝的掩蔽效果的比较
测定溶液体积为 50 毫升。
1—— 10^{-3}MF^- , 20 毫升离子液;
2—— 10^{-3}MF^- , 20 毫升离子液 + 5 毫升 0.25MCyDTA ;
3—— 10^{-3}MF^- , 5 毫升 CBS;
4—— 10^{-4}MF^- , 5 毫升 CBS;
5—— 10^{-5}MF^- , 5 毫升 CBS。

较, 结果示于图 3。

由图 3 可见, 离子液的掩蔽效果不如 CBS, 后者在用于测定 10^{-3} — 10^{-5}M 的 F^- 时, Al^{3+} 浓度不超过 10^{-3}M 基本上不干扰测定。但鉴于一般废水样品中铝等阳离子含量很低, 故除特殊情况需采用 CBS 外, 用离子液作掩蔽体系均可得到满意的结果。

6. 样品分析

(1) 标准曲线的绘制: 分别移取含 0.002 至 1 毫克氟的氟离子标准溶液于一系列 50 毫升容量瓶中, 加 20 毫升离子液, 用水稀释至刻度, 用氟电极为指示电极, 212 型饱和甘汞电极为参比电极, 在 pH S-2 型酸度计上测定电势值 E (电磁搅拌, 平衡时间不超过 10 分钟), 并在单对数坐标纸上作 $E-\log C$ 曲线。

(2) 样品测定步骤: 移取一定体积的废水样品于 50 毫升容量瓶中, 加入 20 毫升离子液, 以下操作同绘制标准曲线, 最后由读取的电势值直接从 $E-\log C$ 曲线查得样品中的氟含量, 并算出分析结果。

(3) 样品分析的精密密度与回收率: 对一些废水进行了分析, 计算了精密密度和回收率, 结果列于表 2 和表 3。方法的精密密度为 $\pm 5\%$, 回收率在 90—110% 之间。

(4) 与其他方法的比较: 对几种具有代

表 2 样品测定的精密密度

废水样品编号	测定结果 (毫克/升)	平均值 (毫克/升)	σ (毫克/升)	精密密度 (%)
1	0.43, 0.41, 0.41, 0.43, 0.38, 0.41	0.41	± 0.018	± 5
2	0.54, 0.54, 0.59, 0.54, 0.51, 0.54	0.54	± 0.026	± 5
3	140, 139, 140, 139, 141, 140	140	± 0.8	$< \pm 1$
4	1.70, 1.66, 1.62, 1.59, 1.61, 1.61	1.63	± 0.041	± 3

表 3 回收率试验结果

废水样品编号	取样量 (毫升)	样品中氟量 (微克)	加入氟量 (微克)	测得结果 (微克)	平均结果 (微克)	回收率 (%)
3	0.20	28.0	50.0	82.0, 81.0, 82.0 83.0, 83.0, 80.0	81.8 ± 0.5	107—109
4	10.0	16.3	50.0	62.0, 63.0, 62.0 64.8, 67.0, 68.0	64.5 ± 1.0	94—98

(下转第 40 页)

2.5—3.5, 直接测定 Cu、Pb、Cd、Zn.

2. 回收率试验

称取 0.5 克青稞(头发)样品, 加入 Cu、Pb、Cd、Zn 标准, 如前法消化处理, 用标准加入法测定回收率, 结果列入表 3. 四元素的回收率良好. 鱼及植物样品未做回收试验.

3. 样品分析结果的比较

天然水样经分装, 分别用 503 型石墨炉原子吸收法(地化所)、中子活化法(401 所)及本法测定. 逆向伏安法和原子吸收法测定结果尚能一致. 锌是极易沾污的常见元素, 试剂、器皿、实验室的环境和空气都可能引进, 操作时务必谨慎.

表 3 样品的回收率试验

项 目 样 品 元 素	青 稞				头 发			
	Cu	Pb	Cd	Zn	Cu	Pb	Cd	Zn
加入量(微克)	1.20	1.71	0.10	15.0	1.0	2.0	0.05	10
检出量(微克)	1.10	1.58	0.10	15.74	1.10	2.13	0.05	7.7
回 收 率(%)	91.7	92.4	100	105	110	107	100	77

(上接第 34 页)

表性的废水样品, 同时用电极法和两种比色法进行了对照测定, 得到了比较一致的结果(见表 4).

表 4 不同测定方法的结果比较

废水样品编号	电 极 法 (毫克/升)	氟试剂* 比色法 (毫克/升)	二甲酚橙-铈 比色法 (毫克/升)
3	140	146	—
8	7.04	7.10	7.20
11	300	300	314
27	4.50	4.80	4.60
6	1.59	1.56	1.55
22	0.46	0.45	0.45
67	0.37	0.37	0.37

* 即茜素羧络合剂

7. 小结

氟离子选择性电极是目前应用最广的离子选择性电极之一. 我们自制了氟化镧单晶电极, 鉴定了电极的性能, 并将其用于废水中氟的直接测定. 样品中某些阳离子的干扰, 可加入适当的掩蔽剂予以消除. 此方法简单、快速、重现性良好, 从而较一般常用的氟分析方法具有明显的优点.

参 考 资 料

- [1] M. S. Frant et al., Science, **154**, 1553 (1966).
- [2] A. Durst, Ion-selective Electrodes, NBS Spec. Publ., 314, 1969.
- [3] R. P. Buck, Anal. Chem., **44**, 270R (1972), **46**, 28R (1974).
- [4] M. A. Peters et al., Talanta, **18**, 655 (1971).
- [5] J. J. Lingane, Anal. Chem., **39**, 881 (1967).