

F-HZ-HJ-SZ-0022

水质—氟化物的测定—离子选择电极法

1 范围

本方法适用于测定地面水、地下水和工业废水中的氟化物。

水样有颜色，浑浊不影响测定。温度影响电极的电位和样品的离解，须使试份与标准溶液的温度相同，并注意调节仪器的温度补偿装置使之与溶液的温度一致。每日要测定电极的实际斜率。

1.1 检测限

检测限的定义是在规定条件下的 Nernst 的限值，本方法的最低检测限为含氟化物(以 F^- 计)0.05mg/L，测定上限可达 1900mg/L。

1.2 灵敏度(即电极的斜率)

根据 Nernst 方程式，温度在 20~25℃之间时，氟离子浓度每改变 10 倍，电极电位变化 $58 \pm 1\text{mV}$ 。

1.3 干扰

本方法测定的是游离的氟离子浓度，某些高价阳离子(例如三价铁、铝和四价硅)及氢离子能与氟离子络合而有干扰，所产生的干扰程度取决于络合离子的种类和浓度、氟化物的浓度及溶液的 pH 值等。在碱性溶液中氢氧根离子的浓度大于氟离子浓度的 1/10 时影响测定。其他一般常见的阴、阳离子均不干扰测定。测定溶液的 pH 为 5~8。

氟电极对氟硼酸盐离子(BF_4^-)不响应，如果水样含有氟硼酸盐或者污染严重，则应先进行蒸馏。

通常，加入总离子强度调节剂以保持溶液中总离子强度，并络合干扰离子，保持溶液适当的 pH 值，就可以直接进行测定。

2 原理

当氟电极与含氟的试液接触时，电池的电动势 E 随溶液中氟离子活度变化而改变(遵守 Nernst 方程)。当溶液的总离子强度为定值且足够时，服从关系式(1)：

$$E = E^\circ - \frac{2.303RT}{F} \log_{CF^-} \dots\dots\dots (1)$$

E 与 \log_{CF^-} 成直接关系， $2.303RT/F$ 为该直线的斜率，亦为电极的斜率。

工作电池可表示如下，

$\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{Cl}^-(0.3\text{mol/L}), \text{F}^-(0.001\text{mol/L})|\text{LaF}_3 \parallel \text{试液} \parallel \text{外参比电极}$ 。

注：待测氟离子浓度 $C_F^- < 10^{-2}\text{mol/L}$ 时，活度系数为 1，可以用 C_F^- 代替其活度 a_{F^-} 。

3 试剂

本方法所有试剂除另有说明外，均为分析纯试剂，所用水为去离子水或无氟蒸馏水。

3.1 盐酸(HCl)：2mol/L。

3.2 硫酸(H_2SO_4)： $\rho = 1.84\text{g/mL}$ 。

3.3 总离子强度调节缓冲溶液(TISAB)

3.3.1 0.2mol/L 柠檬酸钠—1mol/L 硝酸钠(TISAB I)：称取 58.8g 二水柠檬酸钠和 85g 硝酸钠，加水溶解，用盐酸调节 pH 至 5~6，转入 1000mL 容量瓶中，稀释至标线，摇匀。

3.3.2 总离子强度调节缓冲溶液(TISABII)：量取约 500mL 水于 1L 烧杯内，加入 57mL 冰乙酸、58g 氯化钠和 4.0g 环己二胺四乙酸(CDTA, cyclohexane dinitrilo tetraacetic acid),或者 1, 2 环己撑二胺四乙酸(1,2-diaminocyclohexane N, N, N—tetraacetic acid), 搅拌溶解。置烧杯于冷水浴中，慢慢地在不断搅拌下加入 6mol/LNaOH (约 125mL) 使 pH 达到 5.0~5.5 之间，转入 1000mL 容量瓶中，稀释至标线，摇匀。

3.3.3 1mol/L 六次甲基四胺—1mol/L 硝酸钾—0.03mol/L 钛铁试剂(TISABIII): 称取 142g 六次甲基四胺((CH₂)₆N₄)和 85g 硝酸钾(KNO₃)、9.97g 钛铁试剂(C₆H₄Na₂O₈S₂ • H₂O), 加水溶解, 调节 pH 至 5~6, 转移到 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

3.4 氟化物标准贮备液: 称取 0.2210g 基准氟化钠(NaF)(预先于 105~110℃干燥 2h, 或者于 500~650℃干燥约 4min, 干燥器内冷却, 转入 1000mL 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。贮存在聚乙烯瓶中, 此溶液每毫升含氟 100.0μg。

3.5 氟化物标准溶液: 用无分度吸管吸取氟化钠标准贮备液(3.4)10.00mL, 注入 100mL 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升含氟(F⁻)10.0μg。

3.6 乙酸钠(CH₃COONa): 称取 15g 乙酸钠溶于水, 并稀释至 100mL。

3.7 高氯酸(HClO₄): 70~72%。

4 仪器和装置

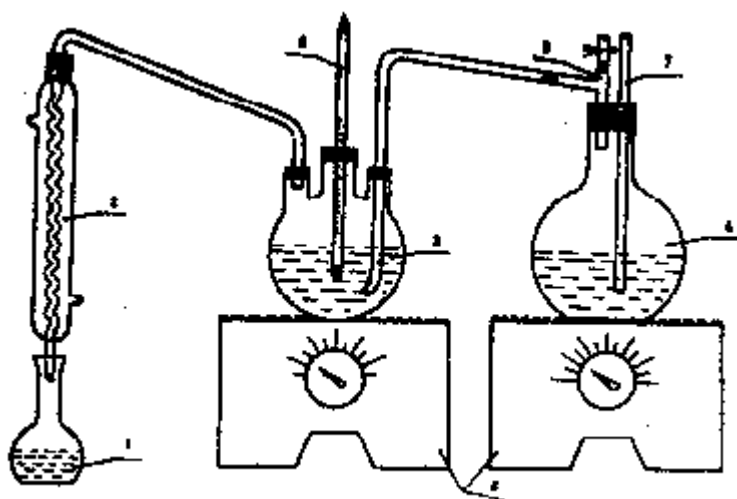
通常的实验室设备及:

4.1 氟离子选择电极。

4.2 饱和甘汞电极或氯化银电极。

4.3 离子活度计、毫伏计或 pH 计: 精确到 0.1mV。

4.4 磁力搅拌器: 具备覆盖聚乙烯或者聚四氟乙烯等的搅拌棒。



氟化物水蒸气蒸馏装置

1—接收瓶(200mL 容量瓶); 2—蛇形冷凝管; 3—250mL 直口三角烧瓶; 4—水蒸气发生瓶; 5—可调电炉; 6—温度计; 7—安全管; 8—三通管(排气用)

4.5 聚乙烯杯: 100mL; 150mL。

4.6 氟化物的水蒸气蒸馏装置: 见上图。

5 采样与样品

5.1 试样: 实验室样品应该用聚乙烯瓶采集和贮存。如果水样中氟化物含量不高, pH 在 7 以上, 也可以用硬质玻璃瓶存放。采样时应先用水样冲洗取样瓶 3~4 次。

5.2 试份: 试样如果成份不太复杂, 可直接取出试份。如果含有氟硼酸盐或者污染严重, 则应先进行蒸馏。

在沸点较高的酸溶液中, 氟化物可形成易挥发的氢氟酸和氟硅酸与干扰组分按以下步骤分离:

准确取适量(例如 25.00mL)水样, 置于蒸馏瓶中, 并在不断摇动下缓慢加入 15mL 高氯酸(3.7), 按图连好装置, 加热, 待蒸馏瓶内溶液温度约 130℃时, 开始通入蒸汽, 并维持温度在 140 ± 5℃, 控制蒸馏速度约 5~6mL/min, 待接收瓶馏出液体积约 150mL 时, 停止蒸馏, 并

用水稀释至 200mL，供测定用。

6 操作步骤

6.1 仪器的准备，按测定仪器及电极的使用说明书进行。

6.2 在测定前应使试份达到室温，并使试份和标准溶液的温度相同(温差不得超过 $\pm 1^{\circ}\text{C}$)。

6.3 测定

用无分度吸管，吸取适量试份，置于 50mL 容量瓶中，用乙酸钠(3.6)或盐酸(3.1)调节至近中性，加入 10mL 总离子强度调节缓冲溶液(3.3.2)，用水稀释至标线，摇匀，将其注入 100mL 聚乙烯杯中，放入一只塑料搅拌棒，插入电极，连续搅拌溶液，待电位稳定后，在继续搅拌时读取电位值 E_x 。在每一次测量之前，都要用水充分冲洗电极，并用滤纸吸干。根据测得的毫伏数，由校准曲线上查找氟化物的含量。

6.4 空白试验

用水代替试份，按 6.3 的条件和步骤进行空白试验。

6.5 校准

6.5.1 校准曲线法

用无分度吸管分别吸取 1.00、3.00、5.00、10.0、20.0mL 氟化物标准溶液(3.5)，置于 50mL 容量瓶中，加入 10mL 总离子强度调节缓冲溶液(3.3.2)，用水稀释至标线，摇匀，分别注入 100mL 聚乙烯杯中，各放入一只塑料搅拌棒，以浓度由低到高为顺序，分别依次插入电极，连续搅拌溶液，待电位稳定后，在继续搅拌时读取电位值 E 。在每一次测量之前，都要用水冲洗电极，并用滤纸吸干。在半对数坐标纸上绘制 $E(\text{mV})-\lg_{\text{CF}}(\text{mg/L})$ 校准曲线，浓度标示在对数分格上，最低浓度标示在横坐标的起点线上。

6.5.2 一次标准加入法

当样品组成复杂或成份不明时，宜采用一次标准加入法，以便减小基体的影响。

先按 6.3 测定出试份的电位值 E_1 ，然后向试份中加入一定量(与试份中氟含量相近)的氟化物标准溶液(3.4 或 3.5)，在不断搅拌下读取平衡电位值 E_2 。 E_2 与 E_1 的毫伏值以相差 30~40mV 为宜。

结果的计算如式(2)：

$$c_x = \frac{c_s \left(\frac{V_s}{V_x + V_s} \right)}{10^{(E_1 - E_2)/s} - \left(\frac{V_x}{V_x + V_s} \right)} \dots\dots\dots (2)$$

如以 $Q(\Delta E)$ 表示 $\left(\frac{V_s}{V_x + V_s} \right) / [10^{\Delta E/s} - \left(\frac{V_x}{V_x + V_s} \right)]$

则得式(3)：

$$c_x = c_s Q(\Delta E) \dots\dots\dots (3)$$

式中： C_x ——待测试份的浓度，mg/L；

c_s ——加入标准溶液的浓度，mg/L；

V_s ——加入标准溶液的体积，mL；

V_x ——测定时所取试份的体积，mL；

E_1 ——测得试份的电位值，mV；

E_2 ——试份加入标准溶液后测得的电位值，mV；

S ——电极的实测斜率；

ΔE —— $E_2 - E_1$ 。

当固定 V_s 与 V_x 的比值，可事先将 $Q(\Delta E)$ 用计算器算出，并制成表供查用，实际分析时，

按测得的 ΔE 值由表(见附录第 8 条)中查出相应的 $Q(\Delta E)$ 。

6.6 电极的存放

电极用后应用水充分冲洗干净，并用滤纸吸去水分，放在空气中，或者放在稀的氟化物标准溶液中，如果短时间不再使用，应洗净，吸去水分，套上保护电极敏感部位的保护帽，电极使用前应充分冲洗，并去掉水分。

7 结果计算

氟含量，以 mg/L 表示。

根据测定所得的电位值，从校准曲线上，查得相应的以 mg/L 表示的氟离子含量。

测定结果可以用氟离子的 mg/L 表示，也可以用其他认为方便的方式表示。

如果试份中氟化物含量低，则应从测定值中扣除空白试验值。

8 精密度

8.1 含氟 $1.0 \mu\text{g/mL}$ 、10 倍量的铝(III)、200 倍的铁(III)及硅(IV)的合成水样，九次平行测定的相对标准偏差为 0.3%，加标回收率为 99.4%。

8.2 化工厂、玻璃厂、磷肥厂等的十几种工业废水、二十三个实验的分析，回收率均在 90%~108%之间。

9 参考文献

GB7484-87。

附录 A (参考件)

A.1 总离子强度调节缓冲溶液的配方可不局限于 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3, 加入柠檬酸钠或 CDTA 可优先络合浓度 5.0mg/L 的铝，钛铁试剂可优先络合 10mg/L 以下的铝，并释放出氟离子。当水样成分复杂、偏酸(pH2 左右)或者偏碱性(pH12 左右)，用 TISAB III(3.3.3)，可不调节试份的 pH 值。

A.2 不得用手指触摸电极的膜表面。为了保护电极，试份中氟的测定浓度最好不要大于 40mg/L 。

A.3 插入电极前不要搅拌溶液，以免在电极表面附着气泡，影响测定的准确度。

A.4 搅拌速度应适中，稳定，不要形成涡流，测定过程中应连续搅拌。

A.5 如果电极的膜表面被有机物等沾污，必须先清洗干净后才能使用。清洗可用甲醇、丙酮等有机试剂，亦可用洗涤剂。例如，可先将电极浸入温热的稀洗涤剂(1 份洗涤剂加 9 份水)，保持 3~5min。必要时，可再放入另一份稀洗涤剂中。然后用水冲洗，再在 1+1 的盐酸中浸 30s，最后用水冲洗干净，用滤纸吸去水分。

A.6 根据氟化物的络合物稳定常数及干扰实验研究的结果，均已表明： Al^{3+} 的干扰最严重， Zr^{4+} 、 Sc^{3+} 、 Th^{4+} 、 Ce^{4+} 等次之，高浓度的 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 也干扰。加入适当的络合剂可以消除它们的干扰。

A.7 一次标准加入法所加入标准溶液的浓度(c_s)，应比试份浓度(c_x)高 10~100 倍，加入的体积为试份的 1/10~1/100，以使体系的 TISAB 浓度变化不大。

A.8 附表为 25°C ，体积变化 10% 时， Q 与 ΔE 的对应值。

A.9 水蒸汽蒸馏比直接蒸馏安全。当水样中含有机质，应用硫酸代替高氯酸，以防发生爆炸。

A.10 对化学污泥、制酸污泥、钢渣等十七种工业废渣的水浸提液的分析，加标回收率均在 90%~110%之间。