

pH Analysis of the influence on the determination of total fluoride content in soil

Wenjuan Sun

Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Linfen, Shanxi, 100101, China

Abstract

This study employs the ion-selective electrode (ISE) method to measure the total fluoride content in soil. The experimental results confirm that, under the same background value of the soil sample and at the same temperature, using bromothymol blue as an acid-base indicator and adjusting the pH range of the hydrochloric acid solution to 5.2 (yellow) to 6.8 (purple) is crucial for sample analysis. When the pH is either too high or too low, adding a total ionic buffer solution and making up to the volume with pure water results in a pH value between 5.2 and 6.8, but the fluoride content measurement results vary significantly, directly affecting the accuracy of the fluoride content determination. When the pH is adjusted to the 5.2-6.8 range using hydrochloric acid, the electrode cell electromotive force E is directly proportional to the logarithm of the fluoride ion concentration $\log CF^-$, with a rapid stabilization of the potential and a calibration curve showing good linearity (>0.999). The detection limits meet the blank limit requirements. The average precision RSD for both certified soil reference materials and actual soil samples is 1.2% to 4.3%, the accuracy RE is -8% to 6%, and the average recovery rate after addition is 96%. This experimental method demonstrates good reproducibility, higher accuracy, and is suitable for widespread application.

Keywords

ion selective electrode method, soil, total fluoride, pH

pH 对测定土壤总氟化物含量的影响分析

孙文娟

中国科学院地理科学与资源研究所, 中国·山西 临汾 100101

摘要

本文采用离子选择电极法测定土壤总氟化物的含量。实验结果证实: 同一土壤样品背景值, 相同温度条件下, 溴甲酚紫用作酸碱指示剂, 盐酸溶液调节其 pH 变色范围为 5.2(黄色)~6.8(紫色)对样品测定具有重要意义。pH 值过量或不足时, 加入总离子缓冲溶液, 纯水定容后 pH 值均为 5.2~6.8 之间, 但测定氟含量结果差异较大, 直接影响氟含量测定结果的准确性。盐酸溶液调节 pH 为 5.2~6.8 范围时, 电极电池电动势 E 与氟离子浓度的对数 $\log CF^-$ 呈直接关系, 电位稳定较快, 校准曲线具有较好的线性 (>0.999), 检出限均满足空白限值要求。土壤有证标准样品及土壤实际样的平均精密度 RSD 为 1.2%~4.3%, 正确度 RE 为 -8%~6%, 平均加标回收率为 96%。该实验方法重现性好, 准确度更高, 便于推广。

关键词

离子选择电极法; 土壤; 总氟化物; pH

1 引言

氟是环境化学和生命科学中的常见元素, 是已知元素中电负性最高的, 化学性质十分活泼, 可以与所有的金属形成氟化物, 也可以与大多数非金属直接发生反应, 因此环境中的氟仅以氟阴离子 (F^-) 存在, 环境中氟化物 (fluoride) 指含氟为 -1 氧化态的二元化合物。^[1] 土壤中氟化物的积累会严重影响生态系统和植物生长。^[2] 土壤环境中氟浓度过低会导致饮用水和食物中氟的缺乏, 从而影响到人和动物的牙齿生

长和龋齿发生。土壤中的氟会迁移至地表水和地下水中, 造成水源性氟中毒。^[3] 因此, 测定土壤氟化物含量的准确性至关重要。本文针对测定土壤总氟化物含量实验过程中, 相同背景值及温度条件下, 盐酸溶液调节 pH 过量或不足提出假设, 猜想偏酸或偏碱环境下, 土壤测定值会出现偏离现象。其目的: 验证样品在酸碱环境下对结果的影响, 使样品数据更为精确。另外, 参照《环境监测分析方法标准制定技术导则》HJ168-2020, 测定标准曲线, 检出限、对土壤有证标准物质及土壤实际样品加标进行精密度, 正确度分析, 以及空白满足 63mg/kg 限值要求, 并提出实验建议, 更好的完成实验质量控制。

【作者简介】孙文娟 (1994-), 女, 本科, 助理工程师, 从事化学研究。

2 材料与方法

2.1 方法原理

土壤中的总氟化物用碱溶融法提取，在提取液中加入总离子强度调节缓冲溶液，用氟离子选择电极法测定，溶液中氟离子活度的对数与电极电位呈线性关系。

2.2 实验部分

试剂：(1+1) 盐酸溶液、0.2mol/L 氢氧化钠溶液、溴甲酚紫指示剂、总离子强度调节缓冲溶液（称取 294g 柠檬酸三钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 于 1000mL 烧杯中，加入约 900mL 纯水，用 (1+1) 盐酸溶液调节 pH 至 6.0 ~ 7.0，纯水定容，贮于聚乙烯瓶中 2 ~ 5℃ 条件下冷藏可保存 7d。）、1000ug/ml 水离子氟化物溶液标准物质 (GBW (E082682) 等。

仪器：ORION DUAL STAR 型多参数水质测定仪（美国热电）、ORION STAR 型 pH 计（美国 Thermo）、LH 30/13 型马弗炉（捷克 LAC 有限公司）、HJ-4A 型磁力搅拌器（常州国华电器有限公司）、镍坩埚等。

2.3 分析步骤

2.3.1 样品制备

将样品放入干燥箱于 $35 \pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干 24h 后研磨，过 0.149mm (100 目) 土壤筛，装入样品袋中。称取土样 0.2 g (精确至 0.000 1 g) 于镍坩埚中，加 2.0g NaOH，加盖，放入马弗炉中。温度控制程序：300℃ 保持 10 min，升温

至 $560^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 保持 30 min。冷却后取出，用热水（约 $80^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ ）溶解，转入 100 ml 比色管中，加入 (1+1) 5.0 ml 盐酸溶液，混匀，用水稀释至标线，摇匀，静置待测。空白：制备不加土样，其余相同。

2.3.2 干物质含量的测定

称取 (10 目) 10~15g (精确至 0.01) 风干土壤试样于已恒重的带盖铝盒中，放入 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 下烘箱烘干至恒重。

2.3.3 标准曲线

吸取 0.00ml、0.10 ml、0.20 ml、0.40 ml、1.00 ml、2.00 ml、4.00 ml、10.00 ml (50mg/L) 氟标准使用液于 50mL 容量瓶中，加入 20.0 ml 总氟化物空白试样，滴加 2 滴溴甲酚紫指示剂，加 (1+1) 盐酸溶液使溶液由蓝紫色变为黄色、10.0 ml 总离子强度调节缓冲溶液，纯水定容至标线，转移至 100mL 聚四氟乙烯烧杯，用磁力搅拌器搅至电位稳定，读取电位值。如表 1 所示，结果证实，该方法具有良好的线性关系

2.3.4 试剂测定

移取试样上清液 20.0mL 于烧杯中，其余同曲线相同步骤测定，测试温度为 23°C 。

2.3.5 实验性能

检出限与测定下限的测定：参照 HJ 168-2020 规定，采用重复测定 7 次空白加标样品，计算 7 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限及测定下限。结果见表 2，土壤总氟化物的检出限与测定下限分别为 41mg/kg、164mg/kg 均满足标准方法要求

表 1 土壤氟化物测定标准曲线

氟含量 m (ug)	0.00	5.00	10.00	20.00	50.00	100.0	200.0	500.0
氟含量的对数 lgm	-	0.699	1.000	1.301	1.699	2.000	2.301	2.699
电位值 (mv)	168.6	149.2	131.8	113.7	91.9	73.5	56.0	33.2
相关系数: $R^2=0.9999$				回归方程 $Y=-58.02+189.72$				

表 2 检出限、测定下限测试数据表

编号	1	2	3	4	5	6	7
空白 (mg/kg)	58	59	57	53	54	56	57
空白加标 (mg/kg)	168	162	141	156	145	134	142
加标浓度 (ug) : 4	加标平均值 (mg/kg) : 150				标准偏差 S (%) : 13		
t 值: 3.143	检出限 (mg/kg) : 41				测定下限 (mg/kg) : 164		

2.3.6 标准物质、实际样品精密度及正确度的测定

选择中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所所有证标准物质 GSS-19、GSS-34，北京地块土壤样品编号为 1#、2#，各进行 6 次重复测定。由表 3 得出：标准物质 GSS-19、GSS-34 的 RSD 为 1.2%~6.7%，相对误差为 -41%~48%，实际样品的 RSD 为 2.5%~9.0%，加标回收率为 72.1%~107%，其中 pH 范围为 5.2~6.8 的标准物质及样品结果最好，均满足《土壤水溶性氟化物和总氟化物的测定离子选择电极法》HJ 873-2017 方法要求，说明该方法具有良好的精密度和正确度。

3 结论与建议

3.1 结论

本研究通过实验证明：当土壤样品消解液呈弱碱性，溴甲酚紫做指示剂，改变盐酸加入量，样品一试三份，调节三个不同 pH 值 (3.2~3.8、5.2~6.8、9.2~10.0) 后，加入总离子缓冲溶液，纯水定容后 pH 值均为 5.2~6.8 之间，但测定氟含量结果差异较大。盐酸溶液调节 pH 为 3.2~3.8 范围时，氟离子与溶液中氢离子反应生成 HF 或 HF_2^- ，使氟离子浓度降低，电位不稳定，结果均不合格；pH 为 9.2~10.0 范围时，

氧根离子与氟离子半径相似，氟化镧单晶片在碱性溶液中释放出氟离子容易造成正误差，结果均偏高。pH为5.2~6.8范围时，电位稳定较快，干扰少，样品测定值接近真值，结果均满足标准样品合格范围；质量控制中，校准曲线具有较好的线性，检出限满足空白限值要求，土壤加标回收率、精密度、正确度最好。

3.2 建议

- (1) 样品消解时，使用片状氢氧化钠分析结果比颗粒状氢氧化钠误差更小；
- (2) 使用空白溶液洗涤电极，可缩短电极平衡时间，同时搅拌时间控制3~4min氟离子活度更稳定。
- (3) 每次使用前均需要将电极插入纯水中活化。
- (4) 采用EXCEL表计算结果较为方便。

表3 标准物质精密度、正确度测试数据

土壤样品		平行六次的测定结果 (mg/kg)						X̄ (mg/kg)	S(%)	RSD(%)	RE(%)
名称及保证值	pH 范围	1	2	3	4	5	6				
GBW07448(GSS-19)	3.2~3.8	274	322	287	308	315	281	298	20	6.7	-31~-41
青海省海晏县棕漠土 (466 ± 14mg/kg)	5.2~6.8	466	455	466	466	466	455	462	5.7	1.2	-2.0~0.0
	9.2~10.0	689	628	689	600	658	673	656	36	5.5	29~48
GBW07390(GSS-34)	3.2~3.8	511	470	542	452	507	485	495	32	6.5	-24~-36
天津市塘沽区于庄子 (710 ± 18mg/kg)	5.2~6.8	705	721	705	705	705	721	710	8.3	1.2	-1.0~2.0
	9.2~10.0	887	867	908	995	887	828	895	56	6.3	17~-40

表4 实际样品精密度、正确度测试数据

土壤样品		土壤实际样品总氟化物的测定结果 (ug)						X̄(mg/kg)	S(%)	RSD(%)	加标量 (ug)	回收率 (%)	
名称	pH 范围	1	2	3	4	5	6						
1#	本底	3.2~3.8	3.78	3.05	3.41	3.33	3.00	3.24	3.30	0.26	7.8	-	-
	加标后		12.9	12.0	14.1	13.8	13.2	12.6	13.1	0.71	5.4	8	72.1~79.5
	本底	5.2~6.8	5.75	5.89	6.03	5.5	5.89	6.17	5.87	0.21	3.6	-	-
	加标后		13.8	14.5	14.5	13.5	14.1	13.8	14.0	0.36	2.5	8	95.4~107
	本底	9.2~10.0	10.7	13.2	12.3	11.2	13.5	11.0	12.0	1.1	9.0	-	-
	加标后		18.2	19.5	17.8	17.0	19.1	18.2	18.3	0.82	4.5	8	82.0~90.5
2#	本底	3.2~3.8	8.71	8.32	7.76	8.13	8.71	9.33	8.49	0.50	5.9	-	-
	加标后		13.8	13.5	15.1	13.5	12.9	12.6	13.6	0.81	6.0	6	74.5~89.3
	本底	5.2~6.8	12.9	12.3	12.6	12.6	12.0	13.2	12.6	0.37	3.0	-	-
	加标后		19.1	17.4	17.8	18.2	17.0	18.6	18.0	0.71	3.9	6	82.7~103
	本底	9.2~10.0	22.9	21.9	19.5	22.9	20.4	22.4	21.7	1.3	5.9	-	-
	加标后		30.2	28.8	29.5	28.2	28.8	28.2	29.0	0.72	2.5	6	77.2~88.0

参考文献

- [1] 孙娟,徐荣. 土壤环境样品全量氟化物的分析方法研究[A]. 中国环境科学学会.2014 中国环境科学学会学术年会(第四章)[C].中国环境科学学会:中国环境科学学会,2014:5.
- [2] 王光培.土壤氟化物测定对环境监测结果的影响研究[J].黑龙江环境通报,2025,38(01):107-109.
- [3] 吕玉容,梁敏聪,徐丽繁.超声提取-离子色谱法测定土壤中水溶性氟化物的方法优化[J].环境监控与预警,2025,17(03):65-69+113.