

黄土地区各土类中含氟量的测定

毕桂英 王志忠 马淑英

(中国科学院
水利部西北水土保持研究所)

提 要

在测定黄土地区各土类中含氟量时, 碱熔融——离子选择性电极法同氟试剂比色法、茜素磺酸锆比色法、硝酸钍滴定法等相比, 具有适用范围宽、选择性好、简单快速等特点。用该法测定的结果, 其回收率在93.8—101%之间, 变异系数多在5%以下。通过与标准样品含氟量比较, 碱熔融—离子选择性电极法的测定结果, 具有较高的精密度和准确度。

黄土高原属于干旱和半干旱地区, 降雨量少, 当地的饮水以浅土层下的井水为主。在榆林、延安、渭南、西安、咸阳和宝鸡等地区的井水中, 含有易引起中毒的微量元素氟。水中的含氟量与土壤的含氟量有密切的关系。为了解决地方性氟中毒问题, 有必要对各土类中含氟量和水溶性氟进行测定, 以便正确估计氟的摄入量, 保障当地人民的身体健康。本实验应用离子选择性电极法对黄土地区各土类中含氟量的测定作了初步研究。

一、试验方法和检测

(一) 概述。各土壤样品经NaOH熔融后, 用水浸提, 再用盐酸调节其pH, 使有干扰作用的阳离子(例如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)以氢氧化物形式与 F^{-} 分离, 经过滤除去; 再加入离子强度调节缓冲液进一步消除干扰, 然后用氟离子选择电极进行测定。

(二) 仪器与试剂。仪器有DF—808型离子计; CSB—氟离子选择电极; 23z型甘汞电极; GSP—77—03型磁力搅拌器; 50毫升的镍坩埚。

试剂包括: 1、0.1M氟化物标准贮备液。准确称取105℃烘干的氟化钠(GR) 4.1990克溶于少量蒸馏水中, 用水稀释至1,000毫升, 贮于塑料瓶中, 用时稀释之; 2、总离子强度调节缓冲溶液(TISAB)。取300毫升蒸馏水, 加冰醋酸58毫升及柠檬酸钠12克溶解, 用6nNaOH调pH 5.2, 水稀释至1,000毫升, 贮于冰箱中(用时需放置室温下); 3、氢氧化钠(GR); 4、盐酸(GR)。

(三) 测定步骤。主要有以下几点:

1、准确称取土壤样品(过100目) 0.5000克, 置于50毫升的镍坩埚中, 加4克NaOH, 摇匀, 同时做两份空白;

2、将高温电炉升温至300℃, 再将镍坩埚放入, 加温至600℃, 熔融40分钟, 关闭高温炉, 炉门半开, 温度降至300℃以下时取出镍坩埚冷却;

3、坩埚放入250毫升烧杯中, 加近沸的蒸馏水40毫升, 再将烧杯放在有石棉板的电炉上使

水微沸，并用玻璃棒搅动，使熔块溶解。用蒸馏水冲洗坩埚，冲洗体积控制在约50—60毫升；

4、加入浓HCl 8.0毫升搅拌，此时有胶体出现。用自来水冷却后，用NaOH或HCl将溶液的pH调至8.4—8.5。然后移入100毫升容量瓶中，稀释至标线，混匀；

5、试液用中速滤纸滤于三角瓶中。吸取滤液10毫升于25毫升烧杯中，加10毫升TISAB溶液，在磁力搅拌器上搅拌4分钟，静置1分钟，读取毫伏数。

(四) 标准曲线的绘制。用mv—pF标准曲线法，包括以下步骤：

1、用0.1M氟化物标准贮备液配制系列溶液：

氟化钠浓度 (M)	0.1	0.01	0.001	0.0001
pF值	1	2	3	4

2、上述标准溶液各吸10毫升于100毫升烧杯中，加4克NaOH，40毫升水溶解，加入浓HCl 8毫升，冷却，调pH值到8.5，转入100毫升容量瓶定容。pF值分别为2，3，4，5。吸取该液各10毫升于25毫升烧杯中，加10毫升TISAB溶液，在搅拌器上搅拌4分钟静止1分钟，读取毫伏数 (mv)；

3、制mv—pF标准曲线。横坐标为pF值，纵坐标为mv数。在mv—pF标准曲线上查出相应的pF值，用公式 $[F^-] \text{ mg/L} = 10^{-pF} \times 19 \times 1000$ 计算测定液中的氟离子毫克数。

4、计算。用以下公式计算

$$[F^-] = \frac{V}{W} [C_{F^-}]$$

式中：[F⁻]—每公斤土壤样品中的氟离子毫克数，毫克/公斤；

v—试样定容体积，毫升；W—试样重，克；

[C_{F⁻}]—测定液中氟离子毫克数。

二、结果与讨论

(一) 精密度试验。对陕西省主要土壤类型进行多次重复测定的结果 (表1) 表明，不同土壤测定结果重复性好，变异系数低于5%以下，可见本方法有较高的精密度，完全可以满足一般分析要求。

(二) 准确度试验。用地质矿产部化探分析质量控制站的标准样和土壤环境背景值实验室分析质控标样，进行了氟的测定，结果见表2。从表2看出，测得值和标准值基本一致，可见本方法有较好的准确度。

(三) 回收试验。为了检验回收率，在称出的土壤样品中加入4克NaOH，再加380或570微克 (氟190微克/毫升，标准溶液为2或3毫升)。在烘箱中100℃左右烘干，移入高温炉，以下步骤同样品测定。回收率见表3。该法的回收率在93.8—101.0%。

(四) 讨论。试验中应注意以下几点：

1、样品在熔融时，熔剂及样品有上爬现象，因此升温300℃时将坩埚放入高温炉，样品熔融好以后，将高温炉门半开，以防止损失；

2、由于斜率随温度不同而发生改变，因此电极在测定过程中，应使被测溶液和标准溶液尽可能保持一致，测定样品时需同时作标准曲线。

3、响应时间。氟离子浓度 10^{-4} M，一般平衡时间5分钟，浓度高时平衡时间缩短。

土壤	测定次数	测得值 (ppm)			平均值 (ppm)	标准偏差	变异系数 (%)
娄土	5	524	478	468	494.4	27.33	5.53
		524	478				
洛川黑垆土	5	468	456	456	460.8	12.38	2.68
		478	446				
黄绵土	5	354	354	354	362.4	14.72	4.10
		362	388				
风沙土	5	240	252	246	252.4	11.37	4.50
		256	270				
西峰黑垆土	5	406	448	388	421.0	23.94	5.70
		426	436				
汉中黄泥巴	5	542	530	530	538.0	11.52	2.10
		530	556				

表2 土壤标样中(F⁻)测定结果对照表

样品名称	原含量(ppm)	测得值(ppm)	差值(ppm)
廊坊GSS 1号	506	500	- 6
廊坊GSS 2号	2,240	2,238	- 2
廊坊GSS 3号	246	240	- 6
ESS-1	501	489	- 12
B样	580	550	- 30

表3 回收率试验

土样号	土样含氟量 (微克)	加入氟量 (微克)	回收氟量 (微克)	回收率 (%)
HA	208.3	380	365.7	96.2
		570	534.7	93.8
HB	277.0	380	384.0	101.0
		570	559.0	98.1
71GRD	190.0	380	376.0	98.9
		570	545.0	95.6

Fluorine determination of the soil on loess area

Bi Guiying Wang Zhizhong Ma Shuying

*(Northwestern Institute of Soil and Water Conservation under
the Chinese Academy of Sciences and the Ministry of Water Conservancy)*

Abstract

In the determination of soil fluorine on the loess area the method of alkali melting-ion opting electrode, compared with colorimetric analysis by fluorine reagent and by atizarin-zirconium sulphate, titration by the thorium nitrate, is with the characters of wider measuring range of 0.05—1,900mg/l, better selection, simple and faster determination, etc.. The results obtained with the method show that the rate of recovery is 93—101%, the variation coefficient is mostly less than 5%. The comparison with fluorine content of standard sample demonstrates that the determined results obtained with alkali melting—ion opting electrode are accurate and preciser.

(Continued from page 45)

A Research on Method of Measuring Rill Erosion Amount

Zheng Fenli

*(Northwest Institute of Soil and Water Conservation under
Academia Sinica and Ministry of Water Conservancy)*

Abstract

This paper estimates methods of measuring rill erosion amount. It is admitted that volume method is simple, convenient and suitable to use in the field, but its precision is lower. In order to improve its precision, the paper puts forward the method of choosing Yang and method of measuring and calculating estimated the rill erosion amount used the volume method in the field. By analysing data, the paper has further given linear equation calculating precise value according to the measuring value of the volume method. The author considers that measuring and calculating the rill erosion amount used the method raised in this paper in the field is convenient and obtains precise value.