

酸性土壤水溶性氟浸提方法的研究^①

蒋倩¹, 韩勇^{1*}, 孙晓丽¹, 华建峰², 倪俊¹

(1 中国科学院南京土壤研究所土壤与环境分析测试中心, 南京 210008; 2 江苏省中国科学院植物研究所, 南京 210014)

摘要: 本文比较研究了振荡、超声、沸水浴和烘箱 4 种浸提酸性土壤水溶性氟的方法, 然后采用离子色谱法对浸提液进行测定, 并通过对测定数据进行统计与方差分析来确定最佳浸提方式。结果显示, 水土比 5:1, 浸提时间 20 min、温度 60℃ 是振荡法与超声法浸提酸性土壤水溶性氟含量的最佳条件。在此条件下, 振荡法与超声法浸提的土壤水溶性氟含量无显著差异, 标准偏差均小于 0.3%。超声法浸提的酸性土壤水溶性氟含量显著高于各自最佳处理条件下的沸水浴法与烘箱法浸提的水溶性氟含量。在离子色谱测定水溶性氟过程中, 质量控制样品均在 1 倍标准偏差范围内。因此, 采用离子色谱法测定超声法或振荡法浸提的酸性土壤水溶性氟是一种可行的、准确的试验方法, 特别对于批量土壤样品的测定具有重要意义。

关键词: 酸性土壤; 水溶性氟; 浸提方法; 超声; 离子色谱法

中图分类号: O657.75

土壤氟包括水溶性氟、速效氟和难溶性氟。其中, 与环境关系密切, 能直接对地表水、植物以及人畜产生影响的是水溶性氟^[1]。水溶性氟的浸提方式包括振荡、超声、沸水浴以及烘箱振摇, 但在不同文献中同一浸提方式的温度、时间等浸提条件迥异, 这导致测定结果存在较大偏差^[2-7]。此外, 目前土壤水溶性氟的测定方法尚未见统一的国家标准方法。常用的方法有氟试剂比色法、氟离子选择电极法、离子色谱法等^[1,8-10]。为了更合理地评价土壤中水溶性氟的含量及其引起的环境风险, 本文对酸性土壤水溶性氟的浸提方式及条件进行了研究。结合离子色谱的简便、分析速度快以及可同时分析 F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻ 多种阴离子的优点, 选择离子色谱法测定土壤中水溶性氟, 并对其测定数据进行了统计与方差分析 (Duncan), 进而确定最佳浸提方式。

1 实验部分

1.1 设备与试剂

DX-500 离子色谱, 戴安公司; HZ-9310K 全温恒温振荡器, 江苏太仓市华利达实验设备公司; KQ-600E 超声波, 昆山市超声仪器有限公司; HH-8 数显恒温水浴锅, 国华电器有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱, 上海新苗医疗器械制造有限公司; RJ-TDL-5A 低速大容量台式离心机, 常州诺基仪器有限公司。

氟标准贮存液: 1 000 mg/L, 购自国家标准物质研究中心。

淋洗液: 4.5 mmol/L Na₂CO₃ 与 1.0 mmol/L NaHCO₃ 混合溶液。

1.2 供试样品

供试土壤样品购自地矿部地球所, 编号为 GBW07416 (ASA-5), pH 为 5.44。

1.3 离子色谱条件

色谱柱, Dionex IonPac AS14 型分析柱 (4 × 250 mm), IonPac AG14 型保护柱 (4 × 50 mm); 检测器, 抑制型电导检测; 抑制器, ASRS-ULTRA II 4-mm; 工作电流, 50 mA; 淋洗流速, 1.2 ml/min; 进样量, 25 μl。

1.4 测定

1.4.1 待测液的浸提 称取 5.00 g 风干土壤样品于 100 ml 提取瓶中, 加入无 CO₂ 纯水 25 ml, 采用振荡或超声或沸水浴或烘箱法浸提。浸提液经过离心机离心 (4 900 r/min, 10 min), 然后过滤纸、过 0.22 μm 滤膜于塑料瓶中, 待测。

1.4.2 配制氟标准曲线 用纯水逐级稀释氟标准贮存液至 10 mg/L; 分别从 10 mg/L 氟标液中移取 1、2、3、4 ml 至 4 个 10 ml 的容量瓶中, 用纯水定容。即得含氟分别为 1、2、3、4 mg/L 系列标准溶液。

1.4.3 样品测定 本实验在中国科学院土壤研究所土壤与环境分析测试中心实验室进行。采用离子色

①基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (41101232)、江苏省自然科学基金项目 (BK2011688) 和中国科学院南京土壤研究所创新领域前沿项目 (ISSASIP0727) 资助。

* 通讯作者 (hanyong@issas.ac.cn)

作者简介: 蒋倩 (1980—), 贵州思南人, 硕士, 工程师, 主要从事仪器分析及方法研究工作。E-mail: qjiang@issas.ac.cn

谱对本研究中不同浸提方式获得的待测溶液中的氟含量进行测定。

1.5 质量控制

通过测定环境标准氟、氯、硫酸根与硝酸根混合标样 (GSB 07-1381-2001, 204715) 实现, 其中氟参考值为 (1.31 ± 0.07) mg/L, 购自国家环境保护总局标准样品研究所。此标样主要用于监测仪器在分析测试过程的稳定性, 以确保测定数据的准确性。

1.6 数据分析

试验数据均为 3 次重复的平均值, 采用 Excel 2003 和 SPSS 16.0 软件对数据进行统计和方差分析 (Duncan), 差异显著性水平 $P < 0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 振荡法浸提酸性土壤水溶性氟

2.1.1 振荡时间的选择 本实验中, 振荡时间分别设置为 5、10、20、30、40、50、60 min 来浸提酸性土壤的水溶性氟, 离子色谱测定的结果见表 1。从表 1 可知, 水溶性氟含量范围为 14.6~16.6 mg/kg, 各振荡时间提取的水溶性氟含量依次为 20 min > 60 min > 30、40、50 min > 10 min > 5 min, 且均达到 $P < 0.05$ 的显著水平。显然, 振荡 20 min 是振荡法浸提酸性土壤水溶性氟的最佳时间条件。

表 1 振荡时间对振荡法浸提酸性土壤水溶性氟含量的影响 ($n=3$)

Table 1 Effects of the shaking time on the concentration of water-extracted fluorine in acid soils

振荡时间 (min)	氟含量 (mg/kg)
5	14.6 ± 0.2 e
10	15.2 ± 0.3 d
20	16.6 ± 0.2 a
30	15.8 ± 0.1 c
40	15.9 ± 0.1 c
50	15.8 ± 0.1 c
60	16.2 ± 0.1 b

注: 同列不同字母表示差异显著 (Duncan, $P < 0.05$), 下同。

2.1.2 振荡温度的选择 在振荡时间为 20 min 的条件下, 本实验将振荡温度分别设置为 30℃、50℃、60℃、65℃、70℃, 离子色谱测定的水溶性氟含量见表 2。方差分析表明, 60℃ 与 70℃ 振荡浸提的水溶性氟含量显著高于 30℃、50℃、65℃ 条件下振荡浸提的水溶性氟含量 ($P < 0.05$)。虽然 60℃ 与 70℃ 振荡浸提的水溶性氟含量并没有显著差异, 但从节约能源的

表 2 振荡温度对振荡法浸提酸性土壤水溶性氟含量的影响 ($n=3$)

Table 2 Effects of the shaking temperature on the concentration of water-extracted fluorine in acid soils

振荡温度 (°C)	氟含量 (mg/kg)
30	15.0 ± 0.2 c
50	16.8 ± 0.2 b
60	17.7 ± 0.2 a
65	17.1 ± 0.2 b
70	17.5 ± 0.2 a

角度考虑, 本实验选择振荡浸提水溶性氟的温度为 60℃, 这一温度与周清泽等^[7]的报道值相一致。

2.2 超声波浸提酸性土壤水溶性氟

2.2.1 超声时间的选择 本实验中, 设置超声时间分别为 5、10、15、20、25、30 min 来浸提水溶性氟, 经离子色谱进行测定, 结果见表 3。从表 3 可知, 20 min 与 25 min 超声浸提的水溶性氟含量分别为 14.6、15.1 mg/kg, 显著高于 5、10、15、30 min 超声浸提的水溶性氟含量 ($P < 0.05$)。从时间效率的角度考虑, 本实验选择的超声法浸提酸性土壤水溶性氟的时间为 20 min。这与本研究中振荡法浸提土壤水溶性氟的振荡时间一致。

表 3 超声时间对超声法浸提酸性土壤水溶性氟含量的影响 ($n=3$)

Table 3 Effects of the time of supersonic wave radiation on the concentration of water-extracted fluorine in acid soils

超声时间 (min)	氟含量 (mg/kg)
5	12.2 ± 0.2 b
10	13.1 ± 0.5 b
15	12.8 ± 0.7 b
20	14.6 ± 0.2 a
25	15.1 ± 0.6 a
30	12.7 ± 0.4 b

2.2.2 超声温度的选择 在超声时间为 20 min 的条件下, 设置温度分别为 25℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃ 浸提土壤水溶性氟, 采用离子色谱进行测定, 其结果见表 4。结果显示, 水溶性氟含量范围为 15.4~18.1 mg/kg。60℃ 超声浸提的酸性土壤水溶性氟含量与 50℃、70℃ 超声浸提的氟含量均无显著性差异, 但明显优于其他温度超声浸提的氟含量。结合测定值与节约能源考虑, 笔者认为 60℃ 超声浸提酸性土壤的水溶性氟较佳, 这与本研究振荡法浸提土壤水溶性氟的温度一致。

表 4 超声温度对超声法浸提酸性土壤水溶性氟含量的影响 ($n=3$)

Table 4 Effects of the temperature of supersonic wave radiation on the concentration of water-extracted fluorine in acid soils

超声温度 (°C)	氟含量 (mg/kg)
25	15.4 ± 0.2 d
30	15.7 ± 0.4 dc
40	16.7 ± 0.4 bc
50	17.6 ± 0.3 ab
60	18.1 ± 0.3 a
70	17.1 ± 0.8 ab
80	16.9 ± 1.3 bc

2.3 浸提方法间的方差比较分析

综合以上结果, 本研究中振荡法与超声法采用时间 20 min、温度 60°C 来浸提酸性土壤的水溶性氟, 结果分别为 17.7 与 18.1 mg/kg (表 5)。除振荡法与超声法以外, 分析中也常常采用沸水浴法、烘箱法浸提水

溶性氟^[3]。据多年从事分析工作的分析人员的经验方法, 沸水浴时间为 30 min, 离子色谱法测定的 3 次结果分别为 17.6、16.7、15.2 mg/kg, 其平均值为 16.5 mg/kg, 标准偏差较大。同时, 按照文献[3]中烘箱浸提的条件, 在 70°C, 25 ml 纯水浸提, 置于烘箱中 25 min, 每 10 min 摇 1 次, 共摇 2 ~ 3 次。离子色谱法测定的结果分别为: 13.9、12.8、14.6 mg/kg, 平均值为 13.8 mg/kg。

本研究对振荡、超声、沸水浴、烘箱 4 种方式浸提的酸性土壤水溶性氟含量进行方差分析, 结果表明, 在时间 20 min、温度 60°C 条件下, 振荡法与超声法浸提的酸性土壤的水溶性氟含量无显著性差异, 且超声法浸提的水溶性氟含量显著高于各自最佳处理条件下的沸水浴法与烘箱法浸提的氟含量 (表 5)。据此, 在本实验室条件下, 笔者不建议采用沸水浴与烘箱这两种方法浸提酸性土壤的水溶性氟。

表 5 振荡、超声、沸水浴、烘箱 4 种方式浸提酸性土壤水溶性氟的比较分析 ($n=3$)
Table 5 The concentrations of fluorine in acid soils extracted by shaking, supersonic, boiling and oven

浸提方式	振荡	超声	沸水浴	烘箱
浸提条件	20 min, 60°C	20 min, 60°C	30 min, 100°C	25 min, 70°C
氟含量 (mg/kg)	17.7 ± 0.2 ab	18.1 ± 0.3 a	16.5 ± 1.2 b	13.8 ± 0.9 c

注: 同行不同字母表示差异显著 (Duncan, $P < 0.05$)。

3 结论

本研究表明, 浸提时间 20 min、温度 60°C (水土比为 5:1) 条件下, 振荡法与超声法浸提的酸性土壤水溶性氟含量无显著性差异, 且超声法浸提的水溶性氟含量显著高于各自最佳处理条件下的沸水浴法、烘箱法浸提的氟含量。因此, 实验中, 超声法是优先选择的提取酸性土壤水溶性氟的浸提方式。当然, 在无超声设备的情况下, 也可采用振荡法浸提酸性土壤水溶性氟。振荡法与超声法简便、快速、平行性好, 标准偏差均低于 0.3%, 不失为一个测定批量酸性土壤水溶性氟的重要方法。事实上, 对于碱性土壤水溶性氟的测定方法, 笔者也做了相同的研究, 但是由于采用离子色谱测定其峰分离受到些许干扰, 解决这个问题实现较好的分离效果是我们下一步需要进行实验研究的内容。

致谢: 本文在撰写中得到了中国科学院南京土壤研究所黄钺高级工程师的指导, 在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 鲁东霞, 王伟. 离子选择电极法测定土壤中水溶性氟的研究. 土壤, 1998, 30(3): 165-167
- [2] 林丽钦. 土壤中水溶性氟化物离子色谱法测定方法研究. 海峡科学, 2007(6): 106-108
- [3] 靖迎春, 李玉洁, 董健, 米长虹. 土壤中水溶性氟化物及分析方法的研究. 农业环境保护, 1998, 17(5): 219-221
- [4] 徐为霞, 林珍珠, 高树芳, 王伟玲, 王果. 酸性土壤有效氟浸提方法的研究. 农业环境科学学报, 2006, 25(5): 1388-1392
- [5] 桂建业, 韩占涛, 张向阳, 刘福亮. 土壤中氟的形态分析. 岩矿测试, 2008, 27(4): 284-286
- [6] 陈静, 王焯, 王敏捷. 离子色谱法测定土壤中有效氟. 岩矿测试, 2009, 28(2): 173-175
- [7] 周清泽, 申金山, 王玲, 樊茹. 氟离子选择电极法测定土壤中速溶性氟. 河北师范大学学报, 1991(2): 88-91
- [8] 何友昭, 淦五二, 张敏, 郑明珠, 曾荣辉, 金谷. 电渗泵流动注射系统测定水中氟. 分析化学, 1998, 26(2): 125-128
- [9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 187-195
- [10] 朱岩, 徐素君, 徐行达. 氟的离子色谱测定法. 理化检验-化学分册, 1993, 29(1): 60-61

Study on the Extraction Method for Water-extracted Fluorine in Acid Soils

JIANG Qian¹, HAN Yong¹, SUN Xiao-li¹, HUA Jian-feng², NI Jun¹

(1 *Soil and Environment Analysis Center, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;*

2 Institute of Botany, Jiangsu Province and the Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: Four different methods including shaking, ultrasonic, boiling water and oven used to extract Fluorine (F⁻) in acid soils by water were compared in this experiment. And then the concentration of F⁻ was determined by Ion Chromatogram (IC). The results showed that 20 min extracting time and 60°C treating temperature were the optimal extraction conditions for the methods of shaking and ultrasonic when the ratio of water to soil was 5:1. No significant difference in the concentrations of F⁻ was found between these two methods and their standard deviations were both lower than 0.3%. Furthermore, the concentration of F⁻ extracted by ultrasonic was significantly higher than those extracted by boiling water or oven in their optimal conditions, respectively. Quality controls were carried out during the experiment and the values were within one standard deviation. Therefore, the methods of ultrasonic and shaking will be effective to extract F⁻ in acid soils, especially for determination of batches of soils in laboratory.

Key words: Acid soil, Water-extracted fluorine, Extraction method, Ultrasonic, Ion Chromatography