165-167, 164

S151.93

离子选择电极法测定土壤中水溶氟的研究

鲁东霞 王伟

(河南省环境监测中心站 郑州 450004)

摘要 对氟离子选择电极测定土壤中水溶氟进行了条件试验,在此基础上选择了适宜的土壤浸提条件。

关键词 氟离子选择电极; 土壤水溶氟 测定

氟广泛分布于自然界中。地壳中氟的平均含量为270mg/kg,我国土壤中氟的平均含量为420mg/kg^[1]。土壤中的氟包括水溶氟、速效氟和难溶氟,其中和环境关系密切,能直接对地表水、地下水、植物、人畜产生影响的是水溶氟。土壤中水溶氟含量高的地区可影响植物的生长,发生地方性氟疾病,损害人体健康,所以了解土壤中水溶氟含量是十分必要的。目前有关水溶氟测定方法的报告较少,而且在实际工作中,由于选用不同的浸提条件常导致测定结果间的较大偏差,为此,我们对离子选择电极法测定土壤中水溶氟的浸提条件进行了研究,确定了适宜的浸提条件。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

PXJ 数字离子计, 201 氟离子选择电极, LXJ 离心机;

氟标准贮备液(1.0mg/ml); 氟标准使用液(10.0 μ g/ml); 总离子强度调节缓冲溶液 TISAB (29.2gNaCl, 29.8g 柠檬酸钠, 60.0ml 冰醋酸, 调 pH $\approx$ 5.2, 稀释至 1.0L)。

1.2 供试土样

供试土样的主要理化性质列于表 1。

表 1 供试土样某些化学性质

编号	名称	地点	深度(cm)	pH	有机质(%)
土样 1	褐土	三门峡	20-40	8.4	0.71
土样 2	潮褐土	焦作	20-40	8.2	0.96

1.3 实验方法

准确称取 5.0g 过 20 目筛的风干土样,加 50.0ml 去离子水,搅拌 5 分钟,静止 20 小时,搅拌 5 分钟,静止 1 小时,离心分离后取 10.0ml 上清液,加 30.0ml 去离子水,10.0ml TISAB,在仪器上读取其响应值,在相同条件下所作的工作曲线上查出样品的含氟量^[2]。

2 结果与讨论

2.1 土壤颗粒大小对水溶氟的影响^[3]

将风干土样分别过 20 目、40 目、60 目、100 目、140 目、200 目筛,各准确称取 5.0g 样品,加 30 $^{\circ}$ C 水 50.0ml,搅拌 5 分钟后静止 20 小时,离心分离后取 10.0ml 上清液测定其含氟量,结

果见表2。

表2 土壤颗粒大小对水溶氟的影响 (单位:mg/kg)

筛号(目)	20	40	60	100	140	200
土样1	104	102	100	98.9	96.1	95.8
土样2	16.2	16.0	15.9	15.6	15.4	15.3

从表2可知,随着土壤颗粒的变小,其水溶氟含量减少。这可能是土壤胶体对氟离子的吸附作用所致,土壤颗粒越小,其比表面积就越大,相应地对氟离子的吸附就越强,从而导致水溶氟含量的减少。

2.2 浸提液温度的影响^[4]

称取5.0g过20目筛土样7份,分别加入不同温度的去离子水50.0ml,按实验步骤浸提后测定其水溶氟的含量。

表3 浸提温度对结果的影响 (单位:mg/kg)

浸提温度(℃)	10	20	30	40	50	60	70
土样1	90.5	94.4	103	111	118	123	126
土样2	15.6	16.0	16.8	17.1	17.5	17.8	18.4

结果(表3)表明,样品中水溶氟含量随着浸提液温度的升高而增加。这与温度升高时土壤对离子的吸附强度减弱有关。考虑到土壤的自然状况和实验室分析时的便利,作者将浸提液温度定为30℃。

2.3 浸提时间的影响

称取5.0g过20目筛土样7份,加30℃去离子水50.0ml,搅拌5分钟后分别静止放置不同时间,再搅拌离心,取上清液测定其水溶氟含量。

表4 浸提时间对水溶氟的影响 (单位:mg/kg)

浸提时间(h)	1	2	4	8	24	48	72
土样1	67.5	84.2	94.6	98.8	104	121	125
土样2	11.4	13.6	15.2	15.9	16.5	18.7	19.3

结果(表4)表明,浸提时间越长,土壤中水溶氟的测定结果越高。综合实验结果和分析周期,作者认为浸提时间以一昼夜为宜。

2.4 不同水土比浸提对结果的影响^[5]

分别称取25.0g、10.0g、5.0g、2.5g、1.0g、0.5g过20目筛土样,加30℃去离子水50.0ml,按方法步骤浸提后测定其水溶氟含量。

表5 不同水土比对水溶氟的影响 (单位:mg/kg)

水土比(V/M)	2:1	5:1	10:1	20:1	50:1	100:1
土样1	39.2	69.2	105	126	147	181
土样2	5.5	11.8	16.7	21.2	26.3	33.5

结果(表5)显示,随着水土比的增大,土壤中水溶氟的测定结果明显提高。在考虑含量大小和测定方便的情况下,总结不同地区土壤中水溶氟的测定结果,确定水土比为10:1。

2.5 方法精密度

平行称取0.5g过20目筛的土样6份,加30℃去离子水50.0ml,按方法步骤提取、测定其水溶氟,结果列于表6。

表6 方法精密度 (单位:mg/kg)

样品号	测定值						均值	CV(%)
土样1	105	104	103	104	103	104	103.8	0.73
土样2	16.5	16.6	16.9	16.6	16.1	16.5	16.5	1.6

精密度的实验显示,土样1和土样2的变异系数分别为0.73%和1.6%,均小于5%,说明该方法的精密度较好。

2.6 共存离子的影响^[6]

用本方法测定土壤中水溶氟时,加入了总离子强度调节缓冲溶液(TISAB)。TISAB的作

(下转第164页)

土壤

有效态成分

标准物质

⑬

1998年 第3期

土壤

· 167 ·

167-168

S153.6

土壤有效态成分标准物质的研制

史学正 韦启璠 黄 斌 张连弟 徐俊祥

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

鄢明才 王春书 顾铁新 迟清华

(地质矿产部地球物理地球化学探矿研究所)

随着社会经济的发展、科学技术的进步和国际国内物资交流频繁,分析测试量值的准确性和可比性日益为人们所关注。国际计量委员会1992年还专门设立了化学计量工作组进行化学量值的国际对比研究。标准物质是一种或多种特性已经被确定了物料或物质,它具有高度的均匀性、稳定性和量值的准确性,作为物质特性量值的衡量标准,应用于分析质量监控、测量仪器校准、测试方法评价、测试人员考核、实验室认证、产品论证以及技术仲裁等方面。我国标准物质的研制起步较晚,但发展迅速,由国家技术监督局批准颁布的标准物质已达1736个,其中国家一级标准物质935个,已被广泛地应用,在各行业中,发挥着巨大的经济效益和社会效益。

我国土壤标准物质研制起步较晚,但对包括土壤有效态成分标准物质的需求早就很迫切,70年代末开始的全国第二次土壤普查中就有许多土壤分析单位曾向中国科学院南京土壤研究所索购过土壤标准物质。最近10多年来,越来越多的土壤科学家认识到,为实现“两高一优”农业,有必要使土壤分析方法标准化,并研制土壤有效态成分标准物质,以此有效地监控全国的土壤有效态成分分析质量。因此,研制的土壤有效态成分标准物质不但可提高土壤有效态成分测试量值的准确性和可比性,使分析结果更有效地指导农业生产,为科研服务,而且保证土壤信息系统中土壤有效态成分测试数据的准确性和可靠性。

土壤有效态成分标准物质的研制步骤为:土壤样品研磨加工,105℃ 24小时烘干灭菌,均匀度检验,样品分析定值以及随存放时间延长土壤有效态成分量值的稳定性检测,统计分析合格后,最后报请国家技术监督局审定,批准后成为国家一级标准物质。中国科学院南京土壤研究所与地质矿产部地球物理地球化学探矿研究所合作,从1991年起历时数年于1997年初通过国家技术监督局审定批准研制出适用于我国主要土壤类型、定值项目较多使用较广的六个土壤有效态成分国家一级标准物质(GBW07412—BGW07417)。这六种土壤的基本情况见表1。在土壤有效态成分标准物质研制过程中遇到了几个需要解决的问题,即土壤样品不同研磨加工粒度和烘干温度对土壤有效态成分量值的影响以及土壤有效态成分量值的稳定性。为解决这些问题,进行了一系列的试验,结果表明,样品研磨加工至过60目筛的粒度已符合标准物质的均匀度要求,样品在105℃烘干不影响其量值的参比性能。经过3年5次的抽样检测表明,土壤有效态成分量值均在允许误差范围内,土壤有效态成分的量值是稳定的(有关详细的研究结果将另文发表)。土壤样品经过一系列加工处理后陈放一年,然后进行分析定值,其分