

文章编号: 0254-5357(2008)04-0284-03

土壤中氟的形态分析

桂建业, 韩占涛, 张向阳, 刘福亮

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 正定 050803)

摘要:以宁夏盐池地区高氟土壤为例,采用连续提取法对土壤样品中各形态氟进行提取,离子色谱法测定各形态氟的含量。根据研究目的及土壤特点将氟的形态划分为水溶态、离子交换态、可还原态、可氧化态及残渣态5种形态,对各种形态连续提取过程中使用的提取液进行了选择。采用建立的方法获得提取土壤中 F^- 的检出限为 $0.76 \mu\text{g/g}$;方法精密度(RSD, $n=7$)各形态氟为水溶态氟11.3%,离子交换态氟13.5%,可还原态氟10.7%,可氧化态氟8.9%。

关键词:形态分析;氟;离子色谱法;土壤

中图分类号: O655.6; O657.75; O613.41; S151.93

文献标识码: B

Speciation Analysis of Fluorine in Soil Samples

GUI Jian-ye, HAN Zhan-tao, ZHANG Xiang-yang, LIU Fu-liang

(Institute of Hydrogeology and Environmental Geology,

Chinese Academy of Geological Sciences, Zhengding 050803, China)

Abstract: The five fluorine species including water soluble fluorine, ion exchangeable fluorine, reducible fluorine, oxidizable fluorine and residual fluorine, in fluorine-rich soils in Yanchi County, Ningxia municipality were studied by sequential extraction and ion chromatographic analysis. The extraction reagents and conditions used in the sequential extraction were discussed. The detection limit of the method for F^- by ion chromatography is $0.76 \mu\text{g/g}$ with the precision ($n=7$) of 11.3% RSD for water soluble fluorine, 13.5% RSD for ion exchangeable fluorine, 10.7% RSD for reducible fluorine and 8.9% RSD for oxidizable fluorine.

Key words: speciation analysis; fluorine; ion chromatography; soil

氟是自然界广泛存在的化学元素之一,占地壳组成的0.072%~0.078%。在所有元素中,氟是电负性最强、化学性质最活泼的一种非金属元素,几乎与所有的元素都能发生作用^[1],由于氟本身的这种化学特征和不同的地质运动(岩浆、热液、变质、风化和沉积),再加上后天各种环境污染的因素,使得氟在土壤中的赋存状态多种多样,其含量差异也很大。

自20世纪70年代以来,众多的地质、环境科学以及医学地理学领域的工作者从地方性氟中毒病的角度出发^[2],对土壤中的氟尤其是环境污染

中的氟(水溶性氟)进行了研究;但该方面的研究主要局限于土壤中氟的来源、含量及剖面分布状况等几个普遍受重视的问题^[2-3],对氟的赋存形态及其相互转化的研究有待加强。

现在认识到氟的几种可能的状态:无机形态氟(F^- 、 $[SiF_6]^{2-}$ 、 $[AlF_6]^{3-}$ 、 $[FeF_6]^{3-}$ 等)、有机态氟(如氟乙酸和氟柠檬酸^[4]等)、水溶性氟(用蒸馏水提取)、酸溶性氟(用草酸、醋酸或者 HNO_3 及柠檬酸提取)、碱溶性氟(用 $NaOH$ 或者 Na_2CO_3 等碱性溶液提取)、盐溶性氟(用 KCl 、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 等提取)。迄今,学术界针对氟的赋存形态尚未形成一

收稿日期:2007-08-09;修订日期:2008-04-12

基金项目:中国地质科学院水文地质环境地质研究所所控项目资助(SK200303)

作者简介:桂建业(1979-),男,河北石家庄人,从事分析测试工作。E-mail: Agui_mail@163.com。

致观点,氟的存在形态极为复杂,在各环境介质中的赋存形态亟待深入的研究^[4-12]。国内对非金属氟的形态研究很少,在形态分析中对离子的测试一般都采用分光光度法和离子选择性电极法。本文按照宁夏盐池地区高氟土壤的特点,结合文献将土壤中氟的形态分为水溶态、离子交换态、可还原态、可氧化态及残渣态。采用离子色谱法对这5种形态的提取液进行测试;并对提取剂的选择进行了优化,旨在为研究氟在土壤中迁移转化提供更好的数据保障。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

DIONEX ICS-2500 离子色谱仪,电导检测器, IonPac AS11-HC 色谱柱, ASRS-ULTRA 自我再生膜抑制器 均为美国 Dionex 公司产品。工作条件为:淋洗液 30 mmol/L NaOH,淋洗液流速 1.2 mL/min,抑制电流 70 mA,背景电导 < 2.0 μ S,进样体积 50 μ L。Centrifuge Tol-5 型飞鸽离心机。

1.2 标准溶液及主要试剂

F⁻ 标准溶液(100 μ g/mL) 国标号 GB 0501C, 国家标准物质研究中心制备。工作曲线所用的标准溶液为 F⁻ 标准溶液用纯水稀释而得。

NaOH(优级纯),高纯水(电导率 < 0.1 μ S/cm)。草酸、盐酸羟胺(分析纯),经称量后配制。H₂O₂(分析纯)直接使用。

1.3 实验方法

采用连续提取法对土壤样品中各形态氟进行提取过程如下。

(1) 水溶态氟。将 5 g 样品装入离心杯(体积为 200 mL)用移液管取 50 mL 高纯水于离心杯中,轻轻摇动使土壤样品被完全浸湿,然后置于振荡器上振荡 1 h(振荡条件为振荡频率 243 r/min,振幅 36 mm。以下几步振荡条件与此条件相同)。取出离心杯在离心机上离心 20 min,离心机转速为 3000 r/min(以下步骤离心条件与此相同)取上层清液于样品瓶中,用直径为 0.22 μ m 的微孔滤膜过滤后直接上机测试。

(2) 离子交换态氟。将第 1 步离心后的样品加入 20 mL 高纯水,用塑料棒搅匀后再上振荡器上以同样的频率和振幅振荡 10 min,然后放到离心机上离心 10 min,以此条件洗涤两次;用移液管取 50 mL 0.11 mol/L 草酸溶液加入离心杯中,继续在

振荡器上振荡 1 h 后,将样品在离心机上离心并洗涤,条件与第 1 步同。

(3) 可还原态氟。将第 2 步洗涤后的样品中加入 0.50 mol/L 盐酸羟胺 80 mL,振荡,离心后清洗。

(4) 可氧化态氟。将第 3 步洗涤后的样品中加入 20 mL H₂O₂,在室温下氧化 2 h,然后将样品置于 90 $^{\circ}$ C 的水浴锅中加热,并不停搅动,直至 H₂O₂ 被完全赶走,加入 50 mL 草酸溶液,振荡,离心,过滤后取清液上机测试。

(5) 残渣态氟。残渣态的测试采用总氟浓度与前 4 步形态氟浓度之差来计算。

各形态氟的含量采用离子色谱法测试;总氟含量用经典的离子选择性电极法测试。

2 结果与讨论

2.1 提取剂的选择

在一些重金属离子的形态划分中,离子交换态的提取剂有很多种。文献[13]采用醋酸类,如醋酸、酞醋酸铵、醋酸钠等;文献[14-15]采用盐类,如氯化镁。本文采用草酸作提取剂,因为草酸的离子交换能力更强,而且草酸根属于二价离子,在离子色谱柱上保留时间与氟差别较大,能够使提取更完全,测试更准确。

在可氧化态氟的测试中采用 H₂O₂ 作氧化剂。H₂O₂ 的氧化能力强,而且分解产物为水和氧气,不会使样品的基体变得更复杂,但是 H₂O₂ 对离子色谱柱有一定伤害^[16],如果直接上机测试会使离子色谱柱的柱效下降,因此本实验中在氧化完成后,需在水浴锅上加热使 H₂O₂ 完全分解,然后才能上机测试。

2.2 离子色谱柱的选择

很多型号的离子色谱柱都可以完成对氟的测试,但针对实验的要求应从两个方面考虑对离子色谱柱的选择:一是 F⁻ 与 H₂O 负峰的分离,由于 F⁻ 在离子色谱柱上的保留较弱,会在 H₂O 负峰后很快馏出,因此两者的分离度将会直接影响实验的准确性;二是由于连续提取过程中加入了大量的提取剂,使得样品的基体变得很复杂。作者对 IonPac AS14 及 IonPac AS11-HC 色谱柱进行实验,两者对 F⁻ 的分离效果均使人满意。因此本实验选择柱容量较高的 IonPac AS11-HC 阴离子色谱柱,保证了实验的顺利完成。

2.3 方法的线性范围和检出限

将 100 μ g/mL F⁻ 标准溶液逐级稀释至 0.01、

0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00、10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，绘制标准曲线。结果表明，相关系数均在0.999以上。以3倍标准偏差计算检出限为0.038 mg/L 。按照本文提取方法提取土壤中 F^- 的检出限达0.76 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

2.4 方法的精密度

对同一样品同时取7份进行重现性试验，按照本文实验方法提取各形态氟后上机测试，结果的相对标准偏差分别为：水溶态氟11.3%，离子交换态氟13.5%，可还原态氟10.7%，可氧化态氟8.9%。

3 实际样品氟形态分析

在宁夏盐池地区选择了5种不同种类的土壤，利用本法测定其中不同形态氟的含量。由表1结果可见，高氟土壤中氟的5种形态的含量由高至低为：残渣态 > 离子交换态 > 可还原态 > 水溶态 > 可氧化态，其中离子交换态氟和残渣态氟含量之和占土壤中氟含量的90%以上。

表1 5种不同土壤中各形态氟的分析

Table 1 Analytical results of fluorine speciation in five different soil samples

形态	$\rho_B (\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$				
	YCT01	YCT02	YCT04	YCT07	YCT13
水溶态	13.7	20.2	2.80	34.4	4.60
离子交换态	31.0	84.0	38.1	81.4	19.0
可还原态	24.5	42.7	37.8	31.0	20.6
可氧化态	1.60	0.00	0.00	2.40	0.00
残渣态	535.2	991.1	134.3	1481.1	377.8

4 结语

利用离子色谱法对宁夏盐池地区高氟土壤中氟的形态进行提取和测试，建立了较好的分离条件，为中国地质科学院水文地质环境地质研究所所控项目《宁夏高氟地下水中氟的来源及其富集规律研究》提供了较为满意的实验数据，同时也为土壤中其他阴离子的形态分析提供了借鉴。

5 参考文献

[1] 杨克故. 微量元素与健康[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 242-244.
[2] 赵宏海, 沈传连. 宿州矿区浅层地下水中氟的分布及

形成机理[J]. 中国煤田地质, 1999, 11(3): 39-43.
[3] 杨军耀. 水-土系统氟迁移影响因素分析[J]. 工程勘察, 1998: 42-44.
[4] 谢忠雷, 陈卓, 孙文田, 尹波. 不同茶园茶叶氟含量及土壤氟的形态分布[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2008, 38(2): 293-298.
[5] 于群英, 慈恩, 杨林章. 皖北地区土壤中不同形态氟含量及其影响因素[J]. 应用生态学报, 2007, 18(6): 1333-1340.
[6] 艾尼瓦尔·买买提, 地里拜尔·苏力坦. 污灌土壤中氟及硫的形态分布特征[J]. 水土保持研究, 2006, 13(5): 238-240, 244.
[7] 吴卫红, 谢正苗, 徐建明, 洪紫萍, 刘超. 不同土壤中氟赋存形态特征及其影响因素[J]. 环境科学, 2002, 23(2): 104-110.
[8] Stevens D P, McLaughlin M J, Alston A M. Phytotoxicity of hydrogen fluoride and fluoroborate and their uptake from solution culture by *Lycopersicon esculentum* and *Avena sativa*[J]. *Plant Soil*, 1998, 200: 175-184.
[9] Wang Qiuqian, Huang Benli, Guan Zhenwei, Yang Limin, Li Bin. Speciation of rare earth elements in soil by sequential extraction then HPLC coupled with visible and ICP-MS detection[J]. *Fresenius' J Anal Chem*, 2001(370): 1041-1047.
[10] Martin J M, Nirel P, Thomas A J. Sequential extraction techniques: Promises and problems[J]. *Marine Chemistry*, 1987(22): 313-341.
[11] 冯素萍, 高连存, 艾子平, 于慧, 黄佶, 叶新强, 王春省. 小清河底泥沉积物的形态分析[J]. 山东大学学报: 自然科学版, 2001, 36(3): 319-325.
[12] Gilpin L, Johnson A H. Fluoride in agriculture soils of south eastern pennsylvania[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1980, 44: 255-258.
[13] Forstner U, Calmano W, Conradt K, Jaksch C, Schmikus H, Schoer J. Chemical speciation of heavy metals in waste materials (sewage sludge, mining waste, dredge materials, polluted sediments) by sequential extraction [C]//Proceeding of International Conference on Heavy Metals in the Environment. Edinburgh, 1981: 698-704.
[14] Gibbs R J. Mechanism of trace metal transport in rivers [J]. *Nature*, 1973, 180: 71-73.
[15] Gibbs R J. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers [J]. *Geol Soc Am Bull*, 1977, 88: 829-843.
[16] 张青, 张琳, 曹海燕. 离子色谱法测定试剂双氧水中阴离子[J]. 天津化工, 2002(5): 45-47.