

用单标准比较法测定氟化物的探讨

陈锦秀

(青海省环境监测中心站, 青海 西宁 810007)

摘要: 水中氟化物的测定, 目前主要采用《水和废水监测分析方法》中的离子选择电极法。现在推荐离子选择电极法中的另一种方法, 即单标准比较计算法。此法不需要求得电极斜率, 便能直接获得准确的分析结果, 操作简捷、省时、省力、专属性高, 在环境应急监测中具有现实意义。

关键词: 单标准比较法; 测定; 氟化物

中图分类号: X 830.2 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2000)01-0043-02

水中氟化物的测定, 目前主要采用《水和废水监测分析方法》(第三版, 1989 年)(以下简称《方法》)中的“离子选择电极法”。现行离子选择电极法中校准曲线法, 需根据电极斜率的大小来计算样品溶液的浓度。现在推荐离子选择电极法中另一种方法, 即单标准比较计算法, 不需求得电极斜率, 便能直接获得准确的分析结果。

1 实验部分

1.1 方法原理

单标准比较法的原理与校准曲线法相同。

1.2 仪器及试剂配制

1.2.1 仪器、器皿: 同《方法》。

1.2.2 氟化物标准溶液: 每 mL 含 F^- 10.0 μg 。

1.3 操作步骤及计算公式

1.3.1 操作步骤

首先测定未知样品溶液的电位 E_x , 选择校准曲线几点中最接近未知样品氟浓度的一点为标准点, 测定其电位 E_s (且满足 $E_x - E_s > 0$), 根据公式可计算出样品溶液的浓度。

1.3.2 计算公式

$$\log C_X = \log C_S + \frac{E_X - E_S}{S_T}$$

或者: $C_X = C_S \cdot 10^{\frac{E_X - E_S}{S_T}}$

式中: C_X ——未知样品溶液的浓度(mg/L);

C_S ——标准点溶液的浓度(mg/L);

E_X ——未知样品溶液测得的电位(-mV);

E_S ——标准点及电位(-mV),

(且满足 $E_X - E_S > 0$);

S_T ——特定温度 T 时的理论斜率;

1.3.3 特定温度 T 的理论斜率值计算

根据公式 $S_T = \frac{2.303 \times 10^3 RT}{nF}$ 计算出不同

温度 t 时的理论斜率值, 式中: $R = 8.314$ 焦耳/度 (理想气体常数); $T = 273.15 + t$ $^{\circ}C$; $F = 96500$ 库仑/摩尔(法拉第常数); n 为离子价数; 计算结果见表 1。

应注意, 由于电极质量, 故斜率的理论值与实际值有一定的偏差。

表 1 不同温度(t $^{\circ}C$)下的理论斜率值

温度 t $^{\circ}C$	-15	-10	-5	0	5	10	15	20	25	30	35	40
理论斜率 S_T	51.22	52.21	53.20	54.20	55.19	56.18	57.17	58.17	59.16	60.15	61.14	62.13

2 结果与讨论

2.1 两种方法对标准样品测试计算结果的比较

校准曲线法分析操作步骤均按《方法》。

在不同时间绘制 10 条校准曲线, 并用两种方法对同一标准样品进行了测试比较, 结果见表 2。

由表 2 可见: 用单标准比较法对标准样品进行测定, 其测定值均落在保证值范围内, 其相对标准偏差均小于 5%, 符合监测分析方法的要求。

收稿日期: 1999-02-01; 修订日期: 1999-10-18

作者简介: 陈锦秀(1963-), 女, 江苏常州人, 工程师, 硕士, 已发表论文 5 篇。

表 2 两种方法对标准样品测试计算结果的比较

序号	取样 体积 mL	样品 电位 - mV	标准曲线法			单标准比较法					
			r	b	a	X_1 样品浓度 mg/L	E_S - mV	C_S mg/L	S_T	X_2 样品浓度 mg/L	
1	20	- 264	0.999 9	58.56	- 343.78	1.15	- 286	10	58.17	1.19	
2	20	- 255	0.999 9	57.75	- 334.54	1.19	- 260	20	59.16	1.21	
3	30	- 229	0.999 8	56.29	- 317.34	1.24	- 244	20	59.16	1.20	
4	30	- 247	0.999 9	59.74	- 338.36	1.13	- 262	20	59.16	1.20	
5	30	- 245	0.999 6	56.39	- 332.95	1.21	- 260	20	58.17	1.21	
6	30	- 243	0.999 2	56.08	- 329.76	1.16	- 258	20	59.16	1.20	
7	40	- 244	0.999 9	57.96	- 341.07	1.18	- 260	25	59.16	1.17	
8	40	- 243	0.999 9	58.33	- 340.69	1.18	- 265	20	59.16	1.18	
9	40	- 247	0.999 2	62.33	- 350.51	1.14	- 264	25	60.15	1.20	
10	40	- 238	0.999 6	60.49	- 339.27	1.17	- 246	35	60.15	1.19	
			$\bar{r} = 0.999 7$	$\bar{b} = 58.39$	$\bar{a} = - 336.83$	$\bar{x}_1 = 1.175$				$\bar{S}_T = 59.16$	$\bar{x}_2 = 1.195$

标样保证值: 1.20±0.05(中国环境监测总站标准样品)。

2.2 两种方法对实际水样测试结果的比较
先测定实际水样 E_X , 选择一标准点的氟浓度

为: $C_S = 25$ mg/L, 测定其电位 E_S , 同时绘制校准
曲线, 两种方法测定结果见表 3。

表 3 两种方法对实际水样测定计算结果的比较

序号	取样 体积 mL	样品 电位 - mV	标准曲线法			单标准比较法				
			b	a	X_1 样品浓度 mg/L	E_S - mV	C_S mg/L	S_T	X_2 样品浓度 mg/L	
1	40	- 251	57.96	- 341.074	0.89	- 261	25	59.16	0.92	
2	40	- 251	57.96	- 341.074	0.89	- 261	25	59.16	0.92	
3	40	- 247	57.96	- 341.074	1.05	- 260	25	59.16	1.04	
4	40	- 246	57.96	- 341.074	1.09	- 260	25	59.16	1.08	
5	40	- 248	57.96	- 341.074	1.01	- 261	25	59.16	1.04	
6	40	- 246	57.96	- 341.074	1.09	- 260	25	59.16	1.08	
7	40	- 246	57.96	- 341.074	1.09	- 260	25	58.17	1.08	
8	40	- 247	57.96	- 341.074	1.05	- 260	25	58.17	1.05	
9	40	- 251	57.96	- 341.074	0.89	- 261	25	58.17	0.93	
			$\bar{b} = 57.96$	$\bar{a} = - 341.074$	$\bar{x}_1 = 1.007$	$\bar{S}_T = 58.83$				$\bar{x}_2 = 1.016$

用两种方法对实际水样进行测试, 经 t 检验
($t_{0.05, 18} = 1.277 < 2.306$), 结果表明两种方法对实
际水样测定计算的结果之间无显著性差异。

3 结语

通过检验和一系列测试结果分析, 认为: (1) 根
据水样测定结果可看出, 两种方法计算所得结果基
本一致, 符合监测分析要求; (2) 单标准比较法操作
简捷, 省时、省力、专属性高, 特别是在应急环境监
测中, 更具有实际意义。

[参考文献]

[1] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编写组. 水和废水监
测分析方法. 第 3 版[M]. 北京: 中国环境科学出版社,
1989. 296- 299.

[2] 陈执中等. 离子选择性电极分析法在药物分析上的应用[M].
上海: 人民卫生出版社, 1985. 78.

[3] 《仪器分析实验》编写组. 仪器分析实验[M]. 上海: 复旦大
学出版社, 1986. 155.

[4] 中国环境监测总站《环境水质监测质量保证手册》编写组.
环境水质监测质量保证手册. 第二版[M]. 北京: 化学工业
出版社, 1994. 264- 266.

本栏目责任编辑 董思文