

水质中氟化物的检测方法比较分析

齐晓晨

伊犁生态环境监测站

DOI:10.12238/eep.v8i3.2574

[摘要] 本研究围绕水质中氟化物检测方法展开比较分析。研究内容涵盖氟化物性质危害阐述,重点对离子选择电极法、氟试剂分光光度法、离子色谱法的检测原理进行说明,并从干扰、仪器设备、操作方法三方面进行对比。研究通过查阅文献、分析各方法特性等方式进行。结果表明,不同方法在干扰因素、仪器设备要求及操作复杂度上存在差异。此结果说明在实际水质氟化物检测中,需根据具体检测需求、条件等,合理选择检测方法,以确保检测结果的准确性与可靠性。

[关键词] 水质; 氟化物; 检测方法; 比较

中图分类号: X832 **文献标识码:** A

Comparative analysis of fluoride detection methods in water quality

Xiaochen Qi

Yili ecological environment monitoring station

[Abstract] This study focuses on the comparative analysis of fluoride detection methods in water quality. The research content covers the description of the nature and harm of fluoride, focusing on the detection principles of ion selective electrode method, fluorine reagent spectrophotometry and ion chromatography, and comparing them from three aspects: interference, equipment and operation methods. The research is carried out by consulting literature and analyzing the characteristics of each method. The results show that there are differences in interference factors, equipment requirements and operation complexity among different methods. This result shows that in the actual water quality fluoride detection, it is necessary to choose the detection method reasonably according to the specific detection requirements and conditions to ensure the accuracy and reliability of the detection results.

[Key words] water quality; Fluoride; Detection method; compare

引言

水体中氟化物的浓度监测是环境质量评估的重要环节,过量氟元素的存在可能引发骨骼病变、牙齿斑釉等健康风险。当前检测技术体系中,多种方法并存但各有适用边界,如何选择经济高效的检测方案成为实验室常规工作面临的现实问题。离子选择电极法因操作简便、成本低廉被广泛采用,但其检测精度易受共存离子干扰的问题尚未彻底解决。分光光度法虽然灵敏度较高,显色试剂的稳定性与废液处理难题制约了其在现场检测中的应用。

1 氟化物的性质及危害

氟化物指的是含有氟元素的二元化合物,在自然界以及工业环境当中广泛存在着,氟作为周期表里电负性最强的元素,其化学活性相当高,这使得氟化物有独特的物理化学特性,在常温常压这种条件下,氟化物可呈现出固态、液态或者气态,像常见的氟化钠也就是NaF,它是白色的结晶固体,而氟化氢即HF,则是

无色且挥发性较强的液体。人体各个组织天然就含有少量的氟元素,适量摄入对人体是有好处的,对牙齿以及骨骼的发育与强化能起到积极的作用,这同样是饮用水和牙膏当中添加氟化物的科学依据所在,然而要是人体接触或者摄入了过量的氟化物,那么就会产生严重的健康危害,氟化物的致毒机理主要是氟离子和血液中的钙离子相结合,形成不溶性的氟化钙沉淀,引发低血钙症^[1]。钙是神经肌肉正常功能的关键元素,血钙水平降低会导致神经肌肉过度兴奋,出现抽搐以及肌肉痉挛等症状,长期接触过量氟化物还会导致氟斑牙和骨氟病,具体表现为牙齿表面出现不规则的白斑或者褐色斑点,骨质硬化、关节疼痛并且活动受到限制。

2 氟化物的检测方法原理

2.1 离子选择电极法

氟化物的检测在环境监测、饮用水安全评估、工业废水处理以及口腔健康等领域有着意义,离子选择电极法是一种高效

精准的测定方法,其核心原理是依据电化学势的变化来进行测量,该方法运用氟离子选择电极作为指示电极,以氯化银电极作为参比电极构建测量体系,当氟电极与含氟溶液接触时,电极表面会形成一个平衡电位,这个电位的大小是由溶液中氟离子的活度所决定的。按照能斯特方程,电池的电动势和氟离子活度的对数呈现线性关系,表达式为 $E = E_0 + S \times \log [A]$,其中 E 表示测得电位, E_0 是标准电位, S 为斜率因子, $[A]$ 是氟离子活度,这种关系让凭借测量电位差可准确计算出未知样品里的氟离子浓度,该方法的检测限可达到 10^{-6} mol/L,在实际应用中呈现出较高的选择性,可在多种复杂基质里特异性识别氟离子。不过pH值对测定结果有影响,过酸环境会形成氢氟酸而降低可测量的游离氟离子浓度,在碱性条件下,羟基离子会对电极产生干扰,实际测定过程中一般要添加总离子强度调节缓冲液来稳定pH值并消除可能的干扰因素,保证测量结果的准确可靠^[2]。

2.2 氟试剂分光光度法

氟试剂分光光度法是一种依据显色反应原理的定量分析技术,该方法的关键之处在于特定化学反应产物的光学特性改变与目标物质浓度之间的定量关联,在pH值大约为4.1的乙酸缓冲体系里,氟离子可与特定氟试剂发生竞争性配位反应,形成有特征光吸收的蓝色三元络合物,当把入射光波长设定为620nm时,借助分光光度计测量络合物溶液的吸光度值,依据朗伯-比尔定律,吸光度 A 与氟离子浓度 c 之间呈现线性关系: $A = \epsilon c l$,其中 ϵ 是摩尔吸光系数, l 是光程。实验时先构建标准曲线,然后凭借内插法算出未知样品中的氟含量,该方法的优点是设备要求简单、操作方便且成本相对不高,适用于常规实验室环境,不过其检测下限一般在0.1mg/L左右,精确度比离子选择电极法略低,分光光度法容易受到样品中其他发色物质的干扰,比如氯离子、硫酸根等可能与试剂产生竞争性反应,硝酸盐、磷酸盐等可能改变显色反应的平衡状态。在复杂样品分析中,大多时候需要进行预处理以消除潜在干扰,例如凭借蒸馏法分离氟离子,或添加掩蔽剂抑制共存离子的干扰作用,以此提高测定的特异性和准确度^[3]。

2.3 离子色谱法

离子色谱法是一种高效分离分析技术,它的理论基础是离子交换平衡以及分配系数差异,能为氟化物等等离子性物质的精确定量提供有力工具,这种方法借助固定相也就是离子交换树脂和移动相之间的多重平衡过程,达成对不同离子的选择性分离,当含氟样品溶液凭借阴离子交换柱时,氟离子会和树脂上的功能基团像季铵基发生可逆交换反应,即 $R-N^+(CH_3)_3OH^- + F^- \rightleftharpoons R-N^+(CH_3)_3F^- + OH^-$ 。之后洗脱液也就是碳酸盐/碳酸氢盐溶液中的离子会和树脂上结合的样品离子竞争交换位点,依据各离子与固定相亲和力的不同,不同离子在色谱柱中的洗脱时间不一样,实现分离,分离后的离子经过抑制器,抑制器能降低背景电导率,再由电导检测器检测并生成相应的色谱峰,峰面积或者峰高和离子浓度成正比例关系。离子色谱法的优势在于灵敏度高,检测限能达到 μ g/L级别,选择性好,还可以同时分析多种离子,

现代离子色谱系统一般配备自动进样器和数据处理软件,这大大提高了分析效率以及数据可靠性^[4]。

3 氟化物的检测方法对比

3.1 干扰对比

在环境与健康监测这个领域当中,氟化物含量可准确测定是极为关键的事情,而不同的检测方法都有着各自独特的干扰因素以及应对这些干扰因素的策略,离子选择电极法是常用技术里的一种,在其测定过程中容易受到多种离子的干扰,这种干扰主要体现在,阴离子像 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等会和氟离子竞争电极表面的活性位点,阳离子 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等多价金属离子则会倾向于和氟形成稳定的络合物,降低溶液里可检测的游离氟浓度^[5]。溶液的pH值对测定结果有着比较大的影响,在过酸的环境下也就是pH<5时,氟离子容易质子化形成HF分子,而在碱性条件也就是pH>8时,会导致 OH^- 对电极产生干扰,针对这些挑战,在分析实践中一般会采用总离子强度调节缓冲液也就是TISAB作为预处理试剂,其中含有CDTA也就是环己二胺四乙酸或者类似的络合剂可有效地解离金属-氟络合物,释放出游离氟离子,这个缓冲系统会把样品的pH值稳定在5.0-5.5的范围内,这样能避免HF形成又能把 OH^- 的干扰降到最低。TISAB缓冲液的组成可以依据样品的特性进行调整,比如高铁铝样品可以增加络合剂的含量,高盐分样品则需要调整离子强度,当样品预处理合适并且pH条件适宜的时候,这个方法可实现直接测定,不需要繁琐的分离步骤,检测限可达到0.02mg/L,相对标准偏差一般小于3%,呈现出不错的分析性能^[6]。

3.2 仪器设备对比

在分光光度法里,大多时候会用到显色体系,像铝和茜素红形成的络合物,或者锆与SPADNS形成的络合物,这些对共存离子比较敏感,当氯离子的浓度超过了2000mg/L,锰离子的含量超过1mg/L,又或者钙离子的浓度出现明显升高的时候,测定的结果就会受到严重的干扰。这些干扰主要是因为共存离子和显色试剂发生了竞争性络合反应,或者是破坏了显色反应的平衡,为了处理这个问题,一般需要对样品进行预蒸馏处理,也就是在酸性的环境中加热,一般是在高氯酸或者硫酸的介质里,让氟转化成挥发性的四氟化硅,也就是 SiF_4 ,接着经过冷凝捕集得到纯净的含氟溶液。这种预处理虽然花费的时间比较长,而且操作也相对复杂一些,不过却可有效地消除大多数干扰因素,提升测定的选择性,与之相比,离子色谱法的干扰主要是来自分离系统本身存在的限制,就是色谱柱填料,也就是离子交换树脂,对不同离子的选择性没办法达到绝对,保留时间比较相近的离子,比如氟离子和甲酸根、乙酸根等,可能会出现峰重叠的现象^[7]。

3.3 操作方法对比

从仪器设备配置以及操作方法方面来考察,三种检测技术在资源需求以及实施难度上有着较为十分突出的差异,而这种差异会直接对其适用场景以及推广应用产生影响,离子选择电极法对于设备的需求相对比较简单,其核心组件包含氟离子选

择电极、标准氯化银参比电极、高精度离子活度计、电磁搅拌装置以及必要的实验玻璃器皿。该系统的操作流程清晰明了:首先借助系列标准氟溶液来测定电位响应值,然后在半对数坐标纸上绘制校准曲线,在理想状况下应该呈现出良好的线性关系,在实际进行测定的时候,向样品中加入等体积的TISAB缓冲液,使其处于搅拌状态下测量稳定的电位值,接着凭借校准曲线换算得出氟浓度。该方法整个操作过程所需要的时间一般不会超过30分钟,比较适合大批量样品的快速筛查,与离子选择电极法相比,氟试剂分光光度法对设备的要求略微高一些,要配备精密分光光度计,标准光程的比色皿,以及样品预处理所需要的蒸馏装置,其操作流程相对较为繁琐:首先配制有浓度梯度的标准氟溶液,依次加入显色试剂,控制显色时间,然后在特定波长下测定吸光度值并绘制标准曲线,在对样品进行测定之前一般需要经过预蒸馏处理,以此消除潜在的干扰物质,整个分析周期可能长达2-3小时。离子色谱法是这三种检测技术中设备投入最高的,需要配备专业的色谱系统,包括高压输液泵、进样器、高效分离柱、抑制器、电导检测器以及数据采集处理系统,某些应用还需要恒温柱箱来保证分离的重现性,在操作方面,该方法首先建立标准氟离子以及其他常见阴离子的保留时间对照,借助对标准溶液系列进行分析建立工作曲线,样品经过简单过滤之后直接注入系统进行分析,整个色谱运行时间一般为15-30分钟/样。

全面综合评估后可以发现,离子选择电极法有设备简单以及操作便捷等特性,适合基层检测机构开展检测工作以及进行现场快速分析,氟试剂分光光度法在中等配置的实验室中应用较为普遍,离子色谱法尽管设备投入相对较高,然而它有自动化程度高、干扰较少并且可同时多种离子进行分析的特点,这使得该方法成为专业检测机构的首选技术,特别适用于那些需要高精度以及高通量的复杂样品分析场景^[8]。

4 结束语

综上所述,经过相关研究显示,饮用水中氟化钠含量达到2.4~5mg/L即可出现氟骨病,而6~12g氟化钠即可致死。由此可见,做好水体中氟化物的检测和研究十分重要,是保证人们日常生活饮食安全的基本前提。本次对水质中氟化物检测方法的比较分析,让我们清晰看到不同技术手段各具优劣。在实际应用中,需依水质状况、检测精度要求等灵活选择。未来,期待技术融合创新,以更精准、高效、普适之法守护水环境安全。

[参考文献]

- [1]李国玉,丁蓉,蔡长君.水质氟化物测定过程影响因素探讨[J].化工设计通讯,2025,51(01):97-99.
- [2]何川.不同氟化物的检测方法在小凌河水质监测的应用比较[J].水利技术监督,2024,(12):34-37.
- [3]王红丽.离子选择电极法和分光光度法水质氟化物检测比较[J].山西水利,2023,(12):25-28.
- [4]李孙程.氟试剂分光光度法测定水质氟化物的影响因素探讨[J].环境工程,2023,41(S1):90-91.
- [5]郑霖露,盛静,王春林,等.水质中氟化物检测能力验证[J].食品安全导刊,2023,(05):73-75.
- [6]娜迪拉·木拉提汗.电极法和色谱法在阿勒泰地区水质中氟化物检测精度比对分析[J].地下水,2020,42(5):240-241+244.
- [7]林艺.水质中氟化物的检测方法比较分析[J].资源节约与环保,2019,(08):146.
- [8]王卫萍.水质中氟化物的检测方法比较分析[J].环境与发展,2019,31(05):140-141.

作者简介:

齐晓晨(1994--),女,汉族,河北省吴桥县人,硕士研究生,学位:研究生,职称/(或者)职务:工程师,现工作或学习单位:伊犁生态环境监测站,研究方向:环境监测。