

doi: 10.11720/wtyht.2023.1150

刘彬,徐进力,杜雪苗,等. 超声提取—离子选择电极法测定化肥样品中的氟[J]. 物探与化探, 2023, 47(3): 775-781. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2023.1150>

Liu B, Xu J L, Du X M, et al. Determination of fluorine content in chemical fertilizer samples using the ultrasonic extraction-ion selective electrode method [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2023, 47(3): 775-781. <http://doi.org/10.11720/wtyht.2023.1150>

超声提取—离子选择电极法测定化肥样品中的氟

刘彬¹, 徐进力¹, 杜雪苗¹, 唐瑞玲¹, 张鹏鹏¹, 白金峰¹, 于林松², 万方²

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000; 2. 山东省物化探勘查院, 山东 济南 250013)

摘要: 全国土地质量地球化学调查结果显示, 我国氟过剩的土地面积约 31.5 万 km²。氟作为一种与人体健康密切相关的元素而得到广泛关注和研究, 尤其近年来农业活动中高氟化肥的使用成为土壤中氟的潜在来源, 其在土壤、动植物体中的循环迁移方式尚待深入研究。为了迎接新一轮全国土壤普查和现代健康地质调查, 需要研究建立准确测定化肥中的氟含量的分析方法。本次实验对比研究了 HCl 煮沸提取、HCl 常温超声提取、NaOH 熔融水提取、Na₂O₂ 熔融水提取 4 种不同的样品分解方式, 结果表明: 采用 HCl 常温超声提取分解样品, NaOH-H₂SO₄ 调节酸度, 柠檬酸钠做离子缓冲剂是最佳的样品前处理方式; 并对超声提取时间及提取温度进行了考察, 确定了超声提取时间为 20 min, 提取温度为 20 ℃; 在最佳的样品前处理条件下, 测定了方法的主要质量参数: 检出限 1.63×10⁻⁶、精密度 0.98%、回收率在 91%~108%。该方法前处理简便快速、易于操作, 以分段建立标准曲线的模式, 测定的质量参数完全能够满足化肥的分析要求。

关键词: 离子选择电极法; 氟; 化肥; 超声提取

中图分类号: O657.1; X830.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2023)03-0775-07

0 引言

氟元素对人体具有双阈值效应, 摄入量不足和过量都将影响身体机能、生长发育及骨骼、牙齿正常结构^[1-3]。《土地质量地球化学评价规范》^[4]指出: 氟含量超过 700×10⁻⁶ 的土壤划分为氟过剩等级, 全国土地质量调查结果显示我国氟过剩的土地面积约为 31.5 万 km²。土壤中氟来源除了自然因素、地质作用外, 人类活动所产生的含氟物质进入环境也是重要因素^[5-9]。其中农业活动氟污染主要是通过施加磷肥和含氟杀虫剂引起, 谷海峰等^[10]针对冀中南平原区不同途径氟的输入通量进行比较, 发现化肥是影响该地区氟含量的主要人为因素。研究表明, 若磷肥平均氟含量为 1%, 则每年约有 2.3 Mt 的氟释放到农田, 若向土壤施加 10.2 Mt 过磷酸钙及

4.79 Mt 磷酸二铵肥料, 将有 128 000 t 氟释放入土壤, 这将会严重威胁农业土壤质量^[1]。因此, 化肥中氟含量的测定可以监测化肥的使用对环境造成的污染, 对于新一轮全国土壤普查和现代健康地质调查有着重要意义。

目前氟的测定方法主要有离子选择性电极法、离子色谱法、X 射线荧光光谱法、分光光度法等, 离子色谱法^[11]适用于测定氟离子浓度较低的试样, 而且采用此法样品溶液需滤膜过滤和萃取柱净化, 分析时间长, 设备成本高; X 射线荧光光谱法^[12]操作简单, 但化肥样品易吸收空气中的水分而变质, 样片制备及测定难度均较大; 分光光度法^[13]操作步骤繁琐, 对显色剂配制要求很高, 测定灵敏度和精确度均较差; 离子选择性电极法具有线性范围宽、仪器设备简单、选择性强、灵敏度高及抗干扰能力强、成本低等优点, 是测定氟含量的常用方法, 已广泛应用于地

收稿日期: 2022-03-30; 修回日期: 2022-10-11

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2903001); 中国地质调查局地质调查项目(DD20190518)

第一作者: 刘彬(1983-), 女, 学士, 工程师, 主要从事地球化学样品的分析测试工作。Email: cgslibin@mail.cgs.gov.cn

通讯作者: 徐进力(1982-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事地球化学样品配套分析方法研究工作。Email: 80368070@qq.com

质^[14-16]、生物^[17-19]、水样等^[20-22] 各类样品的分析中。

一般样品中测定氟的预处理方法主要有碱熔法^[14,16,18-19]、燃烧水解法^[21-26]、微波消解法^[27]、酸超声提取法等^[28-30]。碱熔法具有样品分解完全、操作简便、样品处理快速的优点,适合于批量样品的测定,但试剂空白较高,不利于低含量样品的测定;燃烧热水解法具有能使待测元素与基体组分分离、空白值低等优点,但前处理装置复杂,较难得到推广;微波消解法可防止易挥发元素损失,用酸量少,消解速度快,样品消解完全;酸超声提取法具有试剂空白低、提取效率高、操作简单快速的优点,适合批量样品分析。本文对比了4种提取条件下氟的提取率和本底空白,优化了提取条件,研究分段建立标准曲线模式来实现不同含量段氟的准确测定,降低了氟的检出限,提高了测定结果的准确度和精密度。

1 仪器与试剂

本次实验所用仪器为:离子计(雷磁),配有氟离子选择电极及饱和甘汞电极;搅拌器(雷磁),配有聚乙烯包膜的搅拌转子;超声波清洗器。

实验用试剂为:1:1盐酸溶液;柠檬酸钠溶液,250 g/L;氢氧化钠溶液,100 g/L;1:3硫酸溶液;甲基橙指示剂,1 g/L;试剂均为优级纯。

去离子水:自制,18 MΩ·cm。

水中氟离子溶液标准物质(GBW(E)082682):1 000 μg/mL(中国计量科学研究院)。

氟标准工作溶液 a:用单标线移液管吸取氟标准溶液 10 mL 置于 100 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含氟(F⁻)100 μg。

氟标准工作溶液 b:用单标线移液管吸取氟标准工作溶液 a 10 mL 置于 100 mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含氟(F⁻)10 μg。

2 实验方法

2.1 试样制备

试样制备参照《复混肥料 实验室样品制备》(GB/T 8571—2008)执行,试样经四分法多次缩分后,取出 100 g 部分样品用研磨机研磨至通过 0.5 mm 孔径筛,置于洁净干燥瓶中,密封保存,研磨操作要快速,避免在研磨过程中失水或吸水,并要防止试样研磨过程产生过多的热量。

2.2 分析方法

2.2.1 氟化物的提取

准确称取试样 0.1~0.5 g(精确至 0.1 mg)置于

50 mL 塑料比色管中,加盐酸溶液 10 mL 超声提取 20 min 后,将试液全部转移至 50 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀,放置澄清。

2.2.2 测定

用大肚移液管吸取 10 mL 澄清液置于 25 mL 比色管中,加入一滴甲基橙指示剂,逐滴加入氢氧化钠溶液至试液变黄色,再加入 1 滴硫酸溶液将溶液回调回红色,加入 10 mL 柠檬酸钠溶液,用去离子水稀释至刻度,摇匀,将其移入 25 mL 聚乙烯烧杯中放入一粒磁性转子,插入电极,连续搅拌溶液约 1 min,待电位稳定后,读取电位值(mV),同时做流程空白试验。根据测得的电位值,由绘制的工作曲线计算氟含量。

3 结果与讨论

3.1 样品分解条件

除了固体进样的分析方法,其他分析方法都需要将固体样品转化为待测溶液。而不同的前处理方式选用的试剂不同,引入的试剂空白差异也较大,常规方法有酸溶法和碱熔法。化肥样品基体成分相对单一,简单的样品前处理方法即可使样品完全分解。本文选取两种不同基体的化肥样品,采用 4 种不同的提取方式,对比不同提取方式下的样品空白和提取效果。

方法一:HCl 煮沸提取,准确称取 0.5 g(精确至 0.1 mg)样品置于烧杯中,加入 10 mL 盐酸溶液放置到电热板加热至沸腾 5~8 min 取下,放置冷却,转移至 50 mL 容量瓶中,摇匀,放置澄清。

方法二:HCl 超声提取,准确称取试样 0.5 g(精确至 0.1 mg)置于 50 mL 塑料比色管中,加盐酸溶液 10 mL 于 20 ℃ 超声 20 min 后,将试液全部转移至 50 mL 容量瓶中,摇匀,放置澄清。

方法三:NaOH 熔融水提取,准确称取试样 0.5 g(精确至 0.1 mg)样品置于 30 mL 镍坩锅中,加 4 g NaOH 覆盖,放置于马弗炉中 750 ℃ 熔融 15 min,取出冷却。加几滴乙醇,热水加热浸取,将试液全部转移至 50 mL 容量瓶中,摇匀,放置澄清。

方法四:Na₂O₂ 熔融水提取,准确称取试样 0.5 g(精确至 0.1 mg)样品于 10 mL 刚玉坩锅中,加 2 g Na₂O₂ 覆盖,坩锅置于预热至 500 ℃ 的耐火板上放置 5 min,再转移至马弗炉中,升温至 750 ℃ 熔融 10 min,取出稍冷,坩锅移入 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加入 30 mL 热水提取,提取完全后,冲洗坩锅,将溶液转移至 50 mL 容量瓶中,摇匀,放置澄清。

从分析的数据来看(表 1),盐酸超声提取法和

表 1 不同提取方式氟含量结果对比

Table 1 Comparison of fluorine content in different melting methods

提取方式	HCl 煮沸提取	HCl 超声提取	NaOH 熔融水提取	Na ₂ O ₂ 熔融水提取
空白电位值/mV	336	340	305	318
空白/10 ⁻⁶	2.10	1.95	16.80	19.60
化肥 1/10 ⁻⁶	791	894	836	967
	713	898	984	955
	828	893	971	905
RSD/%	7.50	0.28	8.80	3.50
化肥 2/10 ⁻⁶	45	79	48	70
	50	76	59	79
	52	78	51	84
RSD/%	7.40	2.02	11.20	9.20

Na₂O₂ 熔融水提取法提取率高于 HCl 煮沸提取法和 NaOH 熔融水提取法,且方法的相对标准偏差小于 10%,达到分析规范要求。盐酸超声提取法的过程空白远远低于碱熔提取法,且该方法操作简便,安全性高,故本次实验采用 HCl 超声提取。

3.2 超声时间及超声温度的选择

超声提取过程产生的机械效应、空化效应、热效应等,对提取结果可能会产生较大影响,其提取的优势就是速度快、提取温度低。实验研究了超声提取过程中时间和温度对氟提取量的影响。实验中以 1 个化肥样品为研究对象,加入盐酸溶液 10 mL,选取 20 ℃、30 ℃、40 ℃ 三个不同提取温度和 10 min、20 min、40 min 三个提取时间段,进行交叉提取实验。图 1 为设定不同提取条件下氟提取量的结果对比。实验数据表明:提取温度和提取时间对测量结果均有一定影响,当提取时间小于 20 min、提取温度在 20~40 ℃ 时,氟提取量完全未达到提取平衡;当提取时间大于 20 min、提取温度在 20~40 ℃ 时,氟提取量基本达到平衡;而提取时间达到 40 min,提取

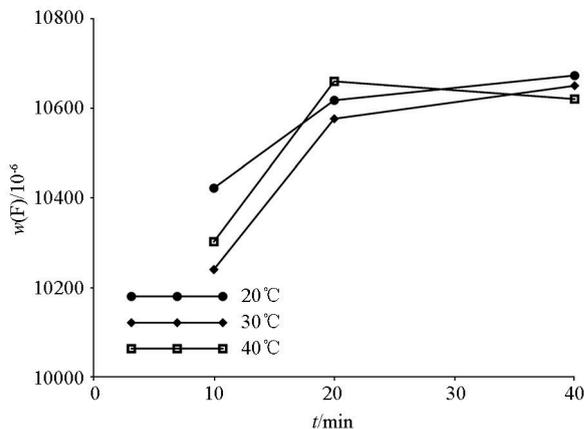


图 1 不同超声条件下氟提取量结果对比

Fig. 1 Comparison of fluorine extraction under different ultrasonic conditions

温度为 40 ℃ 时,氟提取量相对提取温度为 20 ℃ 和 30 ℃ 时的提取量偏低,这可能是由于超声提取过程产生了严重的热效应所致。因此,在保证氟提取量基本完全的条件下,应适当选择较短的提取时间和与室温接近的提取温度,确保超声设备正常、高效的工作。综合选择超声提取条件为:温度设定 20 ℃,时间设定 20 min。

3.3 标准曲线的绘制

化肥样品种类繁多,其中不同基体成分的化肥样品中氟的含量跨度极大,若采用一条线性范围跨度较大的标准曲线进行测定和计算,不仅高含量会对低含量存在污染的可能性,也会造成整个曲线的线性相关性变差。本实验采用分段绘制标准曲线,分别配制标准曲线 I:用于低含量段样品的计算,用移液管分别分取 0、0.50、1.00、2.00、4.00、8.00 mL 氟标准工作溶液 b 置于 100 mL 容量瓶中,配制标准曲线点 0、0.05、0.10、0.20、0.40、0.80 mg/L,标准工作溶液中加入 5 mL 0.1% 盐酸溶液,加入一滴甲基橙指示剂,逐滴加入氢氧化钠溶液至试液变黄色,再加入 1 滴硫酸溶液将溶液反调回红色,加入 10 mL 柠檬酸钠溶液,用去离子水稀释至刻度,摇匀,与样品一样上机测定,绘制的标准曲线回归方程为 $y = -0.0473x + 11.64$,相关系数 (R^2) 为 0.999 4,测定样品溶液中氟离子浓度范围为 0~0.80 mg/L;标准曲线 II:用于高含量段样品的计算,用移液管分别分取 0、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0 mL 氟标准工作溶液 a 置于 100 mL 容量瓶中,配制标准曲线点 0、0.50、1.00、2.00、5.00、10.0 mg/L,定容同标准曲线 I 操作,上机测定后绘制的标准曲线回归方程为 $y = -0.0408x + 9.591$,相关系数 (R^2) 为 0.999 7,测定样品溶液中氟离子浓度范围为 0.50~10.00 mg/L。

4 方法技术指标

4.1 方法检出限

按照本文制定的样品提取方法,全流程处理制备 12 份空白,计算 12 份空白溶液测定结果的标准偏差 σ ,再结合样品稀释倍数,以 3σ 的方法计算检出限。12 份样品空白的测定结果分别为 3.72×10^{-6} 、 4.03×10^{-6} 、 4.35×10^{-6} 、 4.92×10^{-6} 、 3.96×10^{-6} 、 4.77×10^{-6} 、 4.52×10^{-6} 、 4.37×10^{-6} 、 3.22×10^{-6} 、 3.63×10^{-6} 、 3.75×10^{-6} 、 3.36×10^{-6} ,计算的标准偏差 σ 为 0.54×10^{-6} ,计算氟的检出限为 1.62×10^{-6} ,优于国家标准方法 (GB/T 32954—2016) 化肥中氟的检出限 (2.50×10^{-6}),且本方法通过高、低两段标准曲线分

别计算,扩大了线性范围,适用于各类型化肥样品中氟离子的测定。

4.2 方法精密度

选取一个化肥样品按照本方法制备 12 份样品溶液,平行分析 12 次,分析结果分别为 $10\ 302 \times 10^{-6}$ 、 $10\ 492 \times 10^{-6}$ 、 $10\ 562 \times 10^{-6}$ 、 $10\ 525 \times 10^{-6}$ 、 $10\ 526 \times 10^{-6}$ 、 $10\ 495 \times 10^{-6}$ 、 $10\ 698 \times 10^{-6}$ 、 $10\ 580 \times 10^{-6}$ 、 $10\ 569 \times 10^{-6}$ 、 $10\ 704 \times 10^{-6}$ 、 $10\ 587 \times 10^{-6}$ 、 $10\ 569 \times 10^{-6}$,平均值为 $10\ 551 \times 10^{-6}$,通过计算,得到方法的相对标准偏差(RSD)为 0.98%,方法稳定性较好。

4.3 方法准确度

化肥样品中氟离子的测定,目前尚无标准物质进行方法验证,为了验证方法测定结果的准确性,选取市售不同基体成分的化肥样品,按照本文制定的实验方法进行分析,并对其进行加标回收测定,结果见表 2,加标回收率在 91%~108%。参照《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》(DD2005-03)对加标回收率的相关要求,本方法的加标回收率完全满足化肥样品的测定需求。

表 2 不同类型化肥加标回收率

Table 2 Recovery rate of different types of chemical fertilizers

化肥类型	未加标测定结果/ 10^{-6}	加标测定结果/ 10^{-6}	加标量/ 10^{-6}	回收率/%
尿素	23.97	43.81	20	99.20
磷酸二铵 1	23.76	42.02	20	91.33
磷酸二铵 2	9699.99	18414.83	8000	108.94
黄金钾	914.11	1830.15	900	101.78
磷肥	8195.74	16894.82	8000	108.74
复合肥	9439.13	17748.39	8000	103.87

4.4 方法比对

国家标准方法(GB/T 32954—2016)化肥中氟的测定是分取待测液加入由乙酸钠+柠檬酸钠 1:1 混合配制成的离子强度调节液中,配制乙酸钠调节液需要用 pH 计调节酸度为 7.0;而本文方法中采用甲基橙作指示剂,NaOH-H₂SO₄ 调节至样品溶液变粉红色即可,不需要 pH 计测定调节液酸度,再用柠檬酸钠做离子缓冲液,操作相对简单。为了对比两种方法的测定结果,选取不同类型的化肥按照国标方法^[27]和本文方法进行分析,结果见表 3,方法间绝对双差不大于 10%,表明两个方法分析结果基本吻合,且本文方法的测定结果整体高于国家标准方法(GB/T 32954—2016)的测定结果,可能的原因^[31]为:用氟离子选择电极测量 F⁻时,最适宜的 pH 值范围为 5.5~6.5,pH 值过低,易形成 HF,影响 F⁻

的活度;pH 值过高,在弱碱性、碱性环境中易引起电极单晶膜中 La³⁺的水解,形成 La(OH)₃,影响电极的响应,干扰 F⁻的测定。本次采用 NaOH-H₂SO₄ 调节酸度,柠檬酸钠做离子缓冲溶液,使测定溶液 pH 值控制在 6 左右,保证了 F⁻的活度,更加适合化肥中 F⁻的定量分析。

表 3 本文方法与国标方法测定结果对比

Table 3 Comparison of determination results between this artical method and national standard method

化肥类型	国标方法测定结果/ 10^{-6}	本文方法测定结果/ 10^{-6}	方法间双差/%
磷酸二铵 2	8516	9354	9.4
黄金钾肥 1	907	964	6.0
黄金钾肥 2	896	939	4.7
磷肥 1	7582	7796	2.8
磷肥 2	7657	7924	3.4
复合肥 1	8028	8878	10.0
复合肥 2	34	36	6.4

注:方法间双差 = $\frac{2 \times (\text{本文方法测定结果} - \text{国标方法测定结果})}{(\text{本文方法测定结果} + \text{国标方法测定结果})}$

4.5 实际样品分析

将本文方法应用于 130 余件化肥样品分析,化肥种类涵盖尿素、磷肥、钾肥、复合肥等,结果显示:不同种类化肥氟含量差距很大,尿素、碳酸氢铵、硫酸铵这类化学合成化肥中氟含量基本 $< 10 \times 10^{-6}$;复合肥中氟含量跨度最大,部分复合肥中氟含量在 $(4.74 \sim 10.2) \times 10^{-6}$,另一部分复合肥样品中氟含量在 $(1\ 903 \sim 15\ 178) \times 10^{-6}$ 。磷肥样品(磷酸二铵、硝酸磷肥)的氟含量相对较高 $(7\ 553 \sim 23\ 290) \times 10^{-6}$,分析其原因可能是生产磷肥所用的磷酸盐原料中的氟残留在化肥中,造成磷肥中氟含量偏高。

表 4 多种类型化肥样品中氟含量测定结果对比

Table 4 Comparison of fluorine content of various types of chemical fertilizers

化肥类型	样品个数	含量范围/ 10^{-6}
尿素	34	3.03~6.66
磷酸二铵	31	10090~23290
黄金钾	10	924~1012
硝酸磷肥	13	7553~8891
碳酸氢铵/硫酸铵	6	4.50~7.08
I 类复合肥料	22	1903~15178
II 类复合肥料	4	4.74~10.20

5 结论

研究建立了超声提取—离子选择电极法测定化肥中的氟,通过实验对比研究了化肥样品 4 种前处理方式,最终采用超声波提取,并对超声提取条件进行了优化,提取液结合采用 NaOH-H₂SO₄ 调节酸度,

以甲基橙作指示剂,以柠檬酸钠做离子缓冲剂,采用分段标准曲线法计算测定结果,取得了较为满意的结果。

研究表明,在合适的提取条件下,可采用分段标准曲线法计算测定结果。两套不同含量段的标准曲线线性相关性较好,扩大了方法线性范围,实现了化肥样品中氟离子不同含量段的准确测定。该方法的检出限低于国家标准方法(GB/T 32954—2016)化肥中氟的检出限,降低了方法的测定下限,同时通过加标回收的方法验证了本文方法的准确度,回收率在91%~108%,参照《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》(DD2005—03)对加标回收率的相关要求,表明制定的方法完全能够满足化肥样品的测定需求,也证明了本文方法的准确性和有效性。

存在问题有:本文方法制备的样品溶液测定结果整体高于国家标准方法(GB/T 32954—2016)的测定结果,在无相关标准物质验证的条件下,也确保消除标准溶液和提取方法系统误差的条件下,认为可能是用氟离子选择电极测量 F^- 时,最适宜 pH 值范围为 5.5~6.5,本文的测定溶液 pH 值控制在 6 左右,而国家标准方法中 pH 值为 7,两种方法之间 pH 的差异可能造成两种方法之间数据的偏离,但深入的原因有待进一步研究。

参考文献(References):

[1] 何令令,何守阳,陈琢玉,等. 环境中氟污染与人体氟效应[J]. 地球与环境,2020,48(1):87-93.
He L L, He S Y, Chen Z Y, et al. Fluorine pollution in the environment and human fluoride effect[J]. Earth and Environment, 2020, 48(1):87-93.

[2] 李静,谢正苗,徐建明,等. 我国氟的土壤健康质量指标及评价方法的初步探讨[J]. 浙江大学学报,2005,31(5):593-597.
Li J, Xie Z Y, Xu J M, et al. Preliminary study on guideline on soil health quality index of fluorine and method of its evaluation in China [J]. Journal of Zhejiang University, 2005, 31(5):593-597.

[3] Rajbala A, Sane A S, Zope J, et al. Oxidative stress in children with endemic skeletal fluorosis[J]. Panminerva Medica, 1997, 39(3):165-168.

[4] 杨忠芳,余涛,李敏,等. DZ/T 0295—2016 土地质量地球化学评价规范[S].
Yang Z F, Yu T, Li M, et al. DZ/T 0295—2016 Specification of land quality geochemical assessment[S].

[5] 李凤嫣,蒋天宇,余涛,等. 环境中氟的来源及健康风险评估研究进展[J]. 岩矿测试,2021,40(6):793-807.
Li F Y, Jiang T Y, Yu T, et al. Review on sources of fluorine in the environment and health risk assessment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(6):793-807.

[6] 李永华,王五一,侯少范. 我国地方性氟中毒病区环境氟的安全阈值[J]. 环境科学,2002,23(4):118-122.

Li Y H, Wang W Y, Hou S F. Safety threshold of fluorine in endemic fluorosis regions in China [J]. Environmental Science, 2002, 23(4):118-122.

[7] 李明琴,刘远明,廖丽萍. 贵州地氟病与碘缺乏病区环境中氟和碘的研究[J]. 环境科学研究,2001,14(6):44-46.
Li M Q, Liu Y M, Liao L P. Fluorine and iodine in the environment in epidemic fluorosis and iodine deficiency area in Guizhou [J]. Research of Environmental Sciences. 2001, 14(6):44-46.

[8] 涂成龙,何令令,崔丽峰,等. 氟的环境地球化学行为及其对生态环境的影响[J]. 应用生态学报,2019,30(1):21-29.
Tu C L, He L L, Cui L F, et al. Environmental and geochemical behaviors of fluorine and its impacts on ecological environment [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2019, 30(1):21-29.

[9] 潘自平,刘新红,孟伟,等. 贵阳中心区土壤氟的地球化学特征及其环境质量评价[J]. 环境科学研究,2019,31(1):87-94.
Pan Z P, Liu X H, Meng W, et al. Geochemical characteristics of fluorine in soils and its environmental quality in central district of Guiyang [J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(1):87-94.

[10] 谷海峰,栾文楼,杜俊,等. 冀中南平原土壤氟地球化学特征及其控制因素[J]. 物探化探,2011,35(3):388-392.
Gu H F, Luan W L, Du J, et al. Fluorine geochemistry of soil in central South Hebei plain and its controlling factors [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2011, 35(3):388-392.

[11] 孙明山,孙志萍,牛朝红,等. 离子色谱法对生活饮用水中氟、氯、硫酸根、硝酸根阴离子的测定[J]. 农业与技术,2007,27(2):89-90.
Sun M S, Sun Z P, Niu C H, et al. Determination of fluoride, chlorine, sulfate and nitrate anions in drinking water by ion chromatography [J]. Agriculture and Technology, 2007, 27(2):89-90.

[12] 曾江萍,李小莉,张楠,等. 粉末压片制样—X 射线荧光光谱法测定锂云母中的高含量氟[J]. 岩矿测试,2019,38(1):71-76.
Zeng J P, Li X L, Zhang N, et al. Determination of high concentration of fluorine in lithium mica by X-ray fluorescence spectrometry with pressed-powder pellets [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(1):71-76.

[13] 张玉明,石庆. 氟试剂分光光度法测定氟化物的方法分析[J]. 水文,2002,22(6):50-53.
Zhang Y M, Shi Q. Method analysis of fluoride reagent spectrophotometric determination of fluoride [J]. Journal of China Hydrology, 2002, 22(6):50-53.

[14] 叶家瑜,江宝林. 区域地球化学勘查样品分析方法[M]. 北京:地质出版社,2004.
Ye J Y, Jiang B L. Analysis method of regional geochemical exploration samples [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004.

[15] 李清彩,赵庆令,张洪民,等. 离子选择性电极电位法测定钼矿石和钨矿石中氟[J]. 理化检验:化学分册,2011,47(8):932-934.
Li Q C, Zhao Q L, Zhang H M, et al. Potentiometric determination of fluoride in ores of molybdenum and tungsten with fluoride ion-selective electrode [J]. Physical Testing and Chemical Analysis: Chemical Analysis, 2011, 47(8):932-934.

[16] 邓海文,吴代赦,陈成广. 碱熔—氟离子选择性电极法测定土

- 壤氟含量[J]. 地球与环境, 2007, 35(3): 284-287.
- Deng H W, Wu D S, Chen C G. Determination of fluorides in soils by the alkaline melting-fluoride ion-selective electrode method[J]. Earth and Environment, 2007, 35(3): 284-287.
- [17] 胡小玲, 李莉. 离子选择电极法测定植物叶片中的氟[J]. 化学分析计量, 2008, 17(3): 48-49.
- Hu X L, Li L. Determination of fluoride in plant leaves by ion-selective electrode method [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2008, 17(3): 48-49.
- [18] 肖细炼, 刘彬, 陈燕波, 等. 干法灰化—碱熔—离子选择性电极法测定植物样品中氟[J]. 理化检验: 化学分册, 2017, 53(8): 968-971.
- Xiao X L, Liu B, Chen Y B, et al. Determination of fluorine in plant samples by dry ashing alkali fusion ion selective electrode [J]. Physical Testing and Chemical Analysis: Chemical Analysis, 2017, 53(8): 968-971.
- [19] 胡红美, 郭远明, 孙秀梅, 等. 离子选择电极法测定生活饮用水中氟化物[J]. 中国无机分析化学, 2019, 3(3) 13-16.
- Hu H M, Guo Y M, Sun X M, et al. Determination of fluoride in drinking water by ion selective electrode method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 3(3) 13-16.
- [20] 赵庆武. 改良离子选择电极法测定水样中氟化物[J]. 应用化工, 2010, 39(11): 1780-1782.
- Zhao Q W. Improved ion selective electrode determination of fluoride in water samples [J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39(11): 1780-1782.
- [21] 李静, 关玉春, 王琳. 碱熔—离子选择电极法测定固体废物中氟[J]. 冶金分析, 2021, 41(8): 84-90.
- Li J, Guan Y C, Wang L. Determination of fluorine in solid waste by alkali fusion-ion selective electrode method [J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(8): 84-90.
- [22] 尤素荔. 离子选择电极法测定水中氟化物[J]. 福建环境, 2001, 18(4): 42-43.
- You S L. Monitoring the water's fluoride by ion selective electrode [J]. Fujian Environment, 2001, 18(4): 42-43.
- [23] 赵彦玲, 朱兰兰, 王璐, 等. 南极磷虾中氟含量的两种测定方法优化与比较[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(9): 100-103, 119.
- Zhao Y L, Zhu L L, Wang L, et al. Comparison of two methods for the determination of fluorine content in Antarctic krill [J]. Food Research and Development, 2014, 35(9): 100-103, 119.
- [24] 王芳, 王海峰, 徐建, 等. 高温燃烧水解—离子色谱法测定煤中氟和氯[J]. 化学分析计量, 2016, 25(4): 27-30.
- Wang F, Wang H F, Xu J, et al. Determination of fluorine and chlorine in coal by high temperature combustion hydrolyzing-ion chromatography [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2016, 25(4): 27-30.
- [25] Noguchi Y, Zhang L, Maruta T, et al. Simultaneous determination of fluorine, chlorine and bromine in cement with ion chromatography after pyrolysis [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 640(1/2): 106-109.
- [26] 赵怀颖, 孙德忠, 曾亚萍, 等. 高温燃烧水解—离子色谱法测定植物样品中的氟[J]. 岩矿测试, 2011, 30(6): 761-767.
- Zhao H Y, Sun D Z, Zeng Y P, et al. Quantification of fluorine in plants by high temperature combustion hydrolysis-ion chromatography [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(6): 761-767.
- [27] 赵怀颖, 孙德忠, 吕庆斌. 燃烧水解—离子选择性电极法测定植物样品中氟含量的方法改进[J]. 岩矿测试, 2010, 29(1): 39-42.
- Zhao H Y, Sun D Z, Lyu Q B. Determination of fluoride in plant samples by combustion hydrolysis-ion selective electrode method [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(1): 39-42.
- [28] 韩张雄, 马娅妮, 刘琦, 等. 微波消解—离子选择电极法测定植物样品中氟离子的实验条件优化[J]. 岩矿测试, 2016, 35(4): 397-401.
- Han Z X, Ma Y N, Liu Q, et al. Optimal conditions for determination of fluoride in plant samples by microwave digestion coupled with ion selective electrode method [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 397-401.
- [29] 吴勳, 孙明星, 高运川, 等. 离子色谱法测定化肥中六种阴离子[J]. 理化检测: 化学分册, 2011, 47(1): 24-26.
- Wu J, Sun M X, Gao Y C, et al. IC determination of 6 anions in chemical fertilizers [J]. Physical Testing and Chemical Analysis: Chemical Analysis, 2011, 47(1): 24-26.
- [30] 丁方军, 张娟, 林建, 等. GB/T 32954—2016 化肥中氟化物的测定——离子选择电极法[S].
- Ding F J, Zhang J, Lin J, et al. GB/T 32954—2016 Determination of fluoride content for fertilizer-ion electrode method[S].
- [31] 李红霞. 四元体系 NaF-Na₃PO₄-NaOH-H₂O 及其子体系离子浓度测定方法探究[J]. 冶金分析, 2020, 40(11): 78-85.
- Li H X. Study on determination method of ion concentration in quaternary NaF-Na₃PO₄-NaOH-H₂O system and its subsystems [J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(11): 78-85.

Determination of fluorine content in chemical fertilizer samples using the ultrasonic extraction-ion selective electrode method

LIU Bin¹, XU Jin-Li¹, DU Xue-Miao¹, TANG Rui-Ling¹, ZHANG Peng-Peng¹,
BAI Jin-Feng¹, YU Lin-Song², WAN Fang²

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China; 2. Shandong Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Jinan 250013, China)

Abstract: As shown by the geochemical survey of national land quality, the land with excess fluorine in China covers an area of about 315 000 km². As an element closely related to human health, fluorine has received wide attention and has been studied. Especially in

recent years, the high-fluorine fertilizers used in agricultural activities have become a potential source of fluorine in soils. Moreover, the circulation and migration patterns of fluorine in soils, animals, and plants are yet to be further investigated. To prepare for a new round of national soil survey and modern health-related geological survey, it is necessary to develop a method to accurately determine the fluorine content in chemical fertilizers. Through experiments, this study compared four methods for sample decomposition, namely the extraction methods based on HCl boiling, NaOH molten water, and the Na_2O_2 molten water and the HCl ultrasonic extraction method at room temperature. The results show that the optimal method for sample pretreatment is to extract and decompose samples using ultrasound and HCl at room temperature, adjust the acidity using NaOH- H_2SO_4 , and take sodium citrate as the ion buffering agent. Through investigation, the ultrasonic extraction time and temperature were determined to be 20 min and 20 °C, respectively. The main quality parameters of the method were determined under the optimal sample pretreatment conditions, including the limit of detection of 1.63×10^{-6} , the precision of 0.98%, and the recovery rate of 91%~108%. The results of this study show that the pretreatment of this method is simple, fast, and easy to operate. With the mode of establishing standard curves in sections, the quality parameters determined can fully meet the requirements for the analysis of chemical fertilizers.

Key words: ion selective electrode method; fluorine; chemical fertilizer; ultrasonic extraction

(本文编辑:蒋实)